

Offenbar ist dieses Nitrochinolin aus der Chinolsäure durch Reduktion in Folge der Verkohlung eines Theiles der letzteren gebildet: Mit der näheren Untersuchung ist gegenwärtig Herr Jö z n s beschäftigt. Freiburg i./B., April 1885.

### 253. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

#### 1. Einwirkung salpetriger Säure auf Benzylidenphtalid.

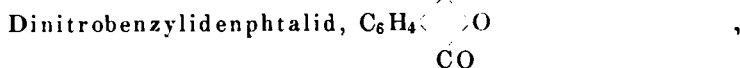
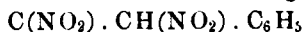
Uebergiesst man 10 g Benzylidenphtalid<sup>1)</sup> mit 50 g Benzol und leitet salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.34 entwickelt, durch die Flüssigkeit, so entsteht unter freiwilliger Erwärmung, welche man vortheilhaft durch Einstellen des Kolbens in ein Gefäss mit Wasser mässigt, eine klare smaragdgrüne Lösung. Bei milder Wärme (etwa 30—40°) verdunstet, wozu 24—48 Stunden gehören, lässt die Lösung eine weisse, an den Rändern gelbliche, bröckliche Krystallmasse zurück (14 g), welche einen ziemlich leicht zersetzlichen Körper darstellt; versucht man ihn nämlich aus heissen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit bald gelbe Färbung an und scheidet gelbe Krystalle ab, von denen weiter unten die Rede sein wird. Um vollkommen farblose Krystalle zu erhalten, löst man die Substanz in ganz gelind erwärmtem Eisessig, worin sie leicht löslich ist, tröpfelt zu der Lösung vorsichtig Wasser, solange als die entstehende Fällung beim Schütteln noch eben verschwindet, und lässt 1—2 Stunden stehen; im Verlaufe dieser Zeit scheiden sich wasserklare, glasglänzende, rhombenförmige Krystalle aus, welche mit verdünntem Eisessig ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sintern gegen 100° und schmelzen bei 110—113° zu einer trüben Flüssigkeit, welche Gasblasen entwickelt und gegen 120° völlig klar und gelb wird. Die Analysen der Substanz führen zur Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_6$ :

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57.32	57.95	—	57.49 pCt.
H	3.19	3.55	—	3.44 „
N	8.92	—	8.91	— „

Die Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_6$  unterscheidet sich von derjenigen des Benzylidenphtalids  $C_{15}H_{10}O_2$  durch den Mehrgehalt von  $N_2O_4 = 2NO_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1017; XVII, 2527.

Wenngleich es nun noch nicht als festgestellt gelten kann, dass in der That zwei Nitrogruppen in dem neuen Körper enthalten und ob sie durch die Wirkung der salpetrigen Säure oder der ihr beigemischten Untersalpetersäure entstanden sind, so wollen wir ihn doch vorläufig als



bezeichnen. Das Verhalten der Verbindung zeigt jedenfalls, dass sicherlich eine Nitrogruppe vorhanden ist und am Kohlenstoffatom der Seitenkette des Benzylidens haftet. Auch das zweite Stickstoffatom haftet an keinem der Benzolringe, sondern an einem der sie miteinander verbindenden Kohlenstoffatome; am ungezwungensten erklären sich die beobachteten Umsetzungen unter Annahme obiger Constitutionsformel, aber bewiesen ist es nicht, wenngleich wahrscheinlich, dass das zweite Stickstoffatom in einer Nitrogruppe enthalten ist.

Verhalten der Dinitroverbindung gegen Alkali. Die Dinitroverbindung löst sich in kalter, schneller in heisser verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auf; vermischt man diese Lösung mit etwa 2—3 Volumen Alkohol, so setzen sich nach kurzer Zeit derbe, farblose Säulen eines Natriumsalzes ab, welche man nach 24 Stunden abfiltrirt; in den Mutterlauge ist salpetrige Säure nachweisbar. Das lufttrockene Salz giebt schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure Wasser ab, indem die glänzenden Krystalle ohne Aenderung der Form trübe und gelb werden; bequemer entwässert man sie durch langsames Erwärmen in offenem, flachem Gefässe auf 70—80° bis zum constanten Gewicht. Ein auf letztere Weise getrocknetes Salz zeigte bei der Analyse die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NNa}_2$ :

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NNa}_2$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 51.87	52.41	—	— pCt.
H 3.17	3.45	—	— „
N 4.04	—	4.11	— „
Na 13.26	—	—	13.31 „

Das lufttrockene Salz enthält ausserdem  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wie nachstehende Analyse andeutet:

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NNa}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Berechnet	Gefunden
Wasser	7.22	7.59

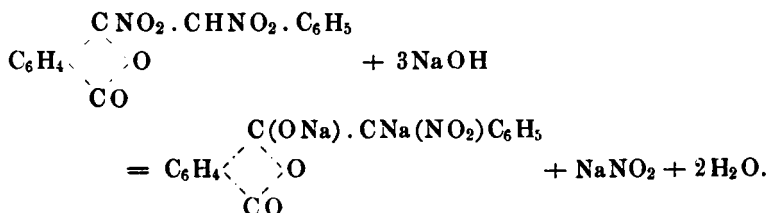
Versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes, welche eine gelbe Färbung zeigt, mit Silbernitrat, so fällt ein citronengelbes Silbersalz aus; selbiges zersetzt sich unter Schwärzung beim Erwärmen der Flüssigkeit und auch schon durch längere Berührung mit Wasser; zur Analyse wurde es daher schnell abgesaugt, mit Wasser, dann mehrmals mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum

über Schwefelsäure getrocknet. Der Silberbestimmung zufolge ist es nach der Formel  $C_{15}H_9NO_5 Ag_2$  zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_9NO_5 Ag_2$	I.	II.
Ag	43.29	42.33	42.77 pCt.

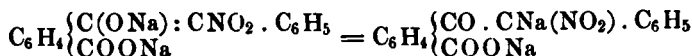
Hiernach scheint es angezeigt, die Zusammensetzung des bei 70—80° getrockneten Natriumsalzes durch die Formel  $C_{15}H_9NO_5 Na_2 + H_2O = C_{15}H_{11}NO_6 Na_2$  zu geben und anzunehmen, dass das letzte Molekül Krystallwasser nur unter Zerfall des Salzes austreibbar ist.

Für die Bildung des Natriumsalzes  $C_{15}H_9NO_5 Na_2$  aus dem Dinitrokörper, bei welcher, wie oben bemerkt, gleichzeitig salpetrige Säure auftritt, lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



Von einer zweiten Darstellung des nämlichen Salzes wird später die Rede sein.

Es könnte befremdlich erscheinen, dass in der Formel des Natriumsalzes, welches doch durch Einwirkung heisser Natronlauge bereitet wurde, noch die Lactonbindung angenommen wird; man sollte vielmehr voraussetzen, dass sich die Carboxylgruppe regenerirt und diese das Natriumatom fixirt habe, also dem Salz die Formel:



zu geben sei. Für die weiter oben genannte Formel spricht aber das folgende Verhalten des Natriumsalzes.

Wenn man die verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit sehr verdünnter Säure, z. B. Essig- oder Oxalsäure versetzt, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit eine anfänglich verschwindende, nach und nach bleibende Trübung, welche sich zu feinen Nadeln verdichtet; selbige werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, welcher ein ihnen anhaftendes, eigenthümlich riechendes Oel (s. u.) aufnimmt, sind stickstofffrei und erweisen sich über Schwefelsäure getrocknet, als Phtalsäureanhydrid mit geringer Beimengung von Phtalsäure, welche offenbar erst durch secundäre Wirkung des Wassers entstanden ist.

	Berechnet	Gefunden	Berechnet
	für Phtalsäureanhydrid		für Phtalsäure
C	64.87	62.80	57.83 pCt.
H	2.70	3.06	3.61 „

Die Substanz schmolz dementsprechend bei 128—130° (bis auf einige Kryställchen, welche erst gegen 132° verschwanden), siedete unter ganz geringer Wasserabgabe bei 274—276° und gab die Fluoresceïnreaktion. Dies Auftreten des Phtalsäureanhydrides und nicht der Phtalsäure bei der Zersetzung des Salzes in verdünnter Lösung veranlasst, die oben gegebene Lactonformel anzunehmen.

Das zweite, neben dem Anhydrid entstehende ölige Product lässt sich am besten in der Weise gewinnen, dass man die verdünnte Natriumsalzlösung mit der zur Bindung des Natriums ausreichenden Menge verdünnter Säure versetzt und Wasserdampf durch die Flüssigkeit leitet; im Kolben bleibt eine schwach gelbe, geringe Mengen Harz enthaltende Lösung von Phtalsäure, während mit dem Wasser ein Oel übergeht, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es ist eine gelbe, in ganz reinem Zustand wahrscheinlich farblose Flüssigkeit, riecht in der Kälte schwach, in der Wärme stechend, Benzylchlorid ähnlich, brennt auf der Zunge und siedet bei 225—227° anscheinend unter geringer Zersetzung. Zur Analyse wurde es daher nur getrocknet und zwar durch Chlorcalcium, 1/2 stündiges Erhitzen auf 100° und 24 stündiges Verweilen über Schwefelsäure.

Den Analysen zufolge, liegt eine Verbindung von der Formel  $C_7H_7NO_2$  vor.

	Berechnet für $C_7H_7NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.31	61.82	— pCt.
N	5.11	5.34	— »
N	10.22	—	10.62 »

Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt und darnach mit Wasser versetzt giebt die Substanz eine schmutzig rothe, grün schillernde Emulsion, welche auf Zusatz überschüssigen Alkalis mit prächtig blauer Farbe in Lösung geht. Die Verbindung ist isomer mit Nitrotoluol, mit dem sie auch hinsichtlich des Siedepunktes übereinstimmt; allein sie enthält die Nitrogruppe nicht im Phenylkern sondern in der Seitenkette, wie der folgende Versuch zeigt, ist also als

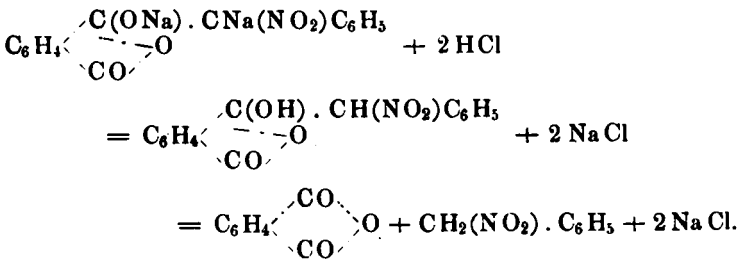
Nitromethylbenzol (Phenylnitromethan),  $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$ , zu bezeichnen.

Kocht man nämlich das Oel mit einem Gemisch von Zinn und Salzsäure, so entsteht eine Lösung, welche nach dem Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoffs eingedampft, ein blättrig krystallinisches Chlorhydrat hinterlässt. Die Lösung desselben in wenig Wasser scheidet auf Zusatz von festem Kali ein wasserlösliches Oel ab, welches alle Eigenschaften des Benzylamins besitzt; es zeigt den charakteristischen Geruch desselben, zieht an der Luft Kohlensäure an, verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff unter Wärmeentwicklung zu carbinsaurem Salz, welches mit Quecksilberchlorid gekocht den Geruch

nach Benzylsenföf entwickelt, und giebt in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, Krystallschuppen, welche Benzylaminchloroplatinat darstellen:

Ber. f. $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt      31.14	31.13 pCt.

Die Spaltung des Natriumsalzes in Phtalsäureanhydrid und Nitromethylbenzol unter dem Einfluss verdünnter Säuren — selbst Kohlensäure bewirkt bei längerem Durchleiten die nämliche Zersetzung — lässt sich unter Benutzung der oben gegebenen Formel durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die wässrige Lösung des Natriumsalzes zersetzt sich ferner bereits beim Erwärmen in Nitromethylbenzol und phtalsaures Natrium; wenn man sie dagegen mit überschüssigem Natriumhydrat versetzt hat, kann sie ohne merkliche Zersetzung selbst bis zum Kochen erhitzt werden.

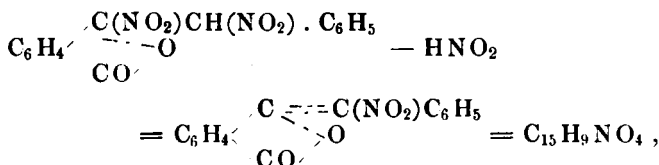
#### Verhalten des Dinitrobenzylidenphtalids in der Wärme.

Wie bereits vorhin erwähnt, kann das Dinitroproduct nicht ohne Zersetzung aus warmen Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Wenn man daher die ursprüngliche benzolische Lösung, in welcher sich die Substanz durch Einleiten von salpetriger Säure gebildet hat, auf dem Wasserbad eindampft, so hinterbleibt eine gelbgefärbte, durchsichtige Masse; selbige wird mit Alkohol verrieben, wobei sich schön citrongelbe Kryställchen ausscheiden, deren Menge sich beim Stehen (24 Stunden) noch vermehrt. Werden sie aus siedendem Alkohol, worin sie sich nur schwer lösen, umkrystallisiert, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, glitzernde, wohlausgebildete Plättchen aus, welche gegen  $180^\circ$  erweichen und bei ca.  $195^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. In den alkoholischen Mutterlaugen ist eine niedriger (bei  $130-140^\circ$ ) schmelzende, ebenfalls gelbe Verbindung enthalten, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist.

Das bei  $195^\circ$  schmelzende Product ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{15}H_9NO_4$	I.	II.	III.	IV.
C	67.42	67.06	68.37	66.69	— pCt.
H	3.37	4.02	3.56	3.51	— „
N	5.24	—	—	—	5.32 „

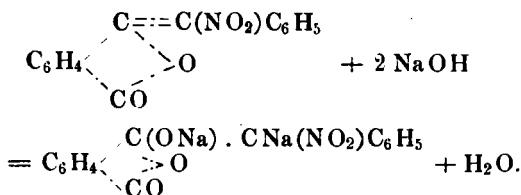
Eine Substanz von der Formel  $C_{15}H_9NO_4$  konnte sich aus der Dinitroverbindung nach folgender Gleichung gebildet haben:



und würde demnach als Nitrobenzylidenphthalid aufzufassen sein.

Die durch obige Gleichung angedeutete Umwandlung des Dinitrokörpers in salpetrige Säure und Mononitroverbindung lässt sich nun direct bewerkstelligen, wenn man ersteren in siedendem Eisessig löst und siedendes Wasser hinzusetzt, so lange die entstehende Trübung wieder verschwindet: sehr bald darnach beginnt die Ausscheidung des Mononitroproducts in glänzenden Krystallen, während Gasblasen von salpetriger Säure aus der Flüssigkeit aufsteigen.

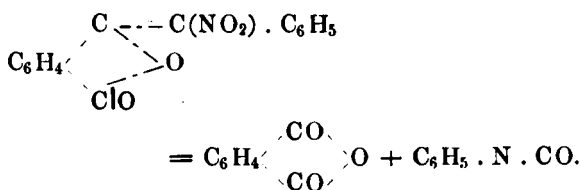
Das Nitrobenzylidenphthalid löst sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge auf, und die gelbe Lösung scheidet auf Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Alkohol das nämliche Natriumsalz in schönen Krystallen aus, welches zuvor aus der Dinitroverbindung erhalten wurde, und dessen Bildung in diesem Fall durch folgende Gleichung gegeben werden kann:



Bemerkenswerth ist das Verhalten des Nitrobenzylidenphthalids in der Wärme. Erhitzt man es in einem Retörtchen im Paraffinbade über seinen Schmelzpunkt, so steigert sich die bald eintretende Gasentwicklung bei etwa  $210^{\circ}C.$  zu heftigem Aufkochen; man entfernt daher die Flamme, wenn die Gasentwicklung stärker wird; es destillirt dabei ein farbloses, äusserst stechend riechendes Oel, dem wenige Krystalle beigemischt sind; im Retörtchen verbleibt eine flüssige, beim Erkalten erstarrende, etwas dunkelgefärbte Masse, welche unter hinterlassung eines geringen Rückstandes bei  $274-276^{\circ}$  übergeht, in Fluo-

rescein sowie in Phtalimid überführbar ist, kurzum Phtalsäureanhydrid darstellt. Das abdestillirte Oel ist, wie schon der Geruch vermuthen liess, Phenylcyanat, denn es verbindet sich wie dieses unter Zischen mit Anilin zu Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°.

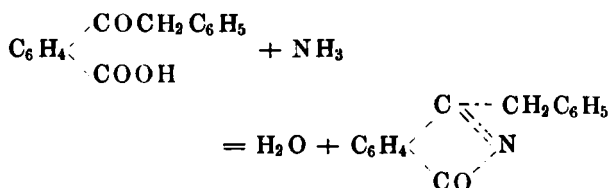
Nitrobenzylidenphtalid zerfällt mithin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zum grössten Theil im Sinne folgender Gleichung:



Bei diesem Zerfall findet also zweifellos eine Wanderung des Stickstoffatoms im Molekül statt: denn da sich, wie vorhin gezeigt, aus der alkalischen Lösung des Nitrobenzylidenphtalids durch Säure Nitromethylbenzol gewinnen lässt, ist der Stickstoff nicht in directer Verbindung mit dem Phenylkern, sondern haftet am Kohlenstoff der Seitenkette; in dem Phenylcyanat, dem Product der Destillation, steht der Stickstoff dagegen mit dem Phenylkern in Verbindung.

## 2. Einwirkung des Ammoniaks resp. Aethylamins auf Benzylidenphtalid.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Desoxybenzoïncarbonsäure nach der Gleichung

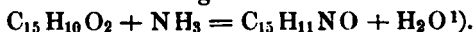


erhältliche glycolimidartige Anhydrid der Imidodesoxybenzoïncarbonsäure<sup>1)</sup>, welches ich der Kürze halber nach Roser's Vorschlag<sup>2)</sup> Phtalimidylbenzyl nennen will, lässt sich bequemer direct aus dem Benzylidenphtalid durch 2—3 stündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 100° bereiten; man dampft die entstandene klare Lösung auf dem Wasserbad ein, löst den verbliebenen krystallinischen Rückstand in siedendem Eisessig, fügt siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf sich die hellgelben Schuppen des Phtalimidyl-

<sup>1)</sup> Gabriel und Michael. Diese Berichte XI, 1682.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2624.

benzyls vom Schmelzpunkt 182—183° ausscheiden. Die Reaction erfolgt also gemäss der Gleichung:



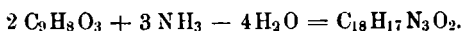
Digerirt man Benzylidenphthalid dagegen mit überschüssigem alkoholischem Aethylamin einige Stunden bei 100°, so vereinigen sich beide Körper ohne Wasseraustritt; der nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibende Rückstand löst sich in siedendem Alkohol, und auf Wasserzusatz fallen aus dieser Lösung farblose, bei 139—140° schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Benzol lösen und daraus durch Ligroin in Krystalldrusen wieder abgeschieden werden können. Die Analyse der Substanz gab folgende Werthe:

Ber. für $C_{17}H_{17}NO_2$		Gefunden
C	76.41	76.37 pCt.
H	6.37	6.67 »

1) Anschliessend an diese Versuche wurde auch Acetophenon-*o*-carbonsäure der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen und dabei vorläufig folgendes Resultat erhalten:

Digerirt man eine Lösung der genannten Säure mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 14 Stunden bei 100° und dampft alsdann die Lösung auf dem Wasserbad ein, so erstarrt sie bei gewisser Concentration zu einem Brei gelblicher, langer, glasglänzender Nadeln, welche mit Wasser und Alkohol abgewaschen, bei 204—210° unter Aufschäumen zu einer zähen, glasigen Masse zusammensintern.

Die Verbindung ist aus 2 Molekülen der Säure und 3 Molekülen Ammoniak unter Austritt von 4 Molekülen Wasser entstanden:



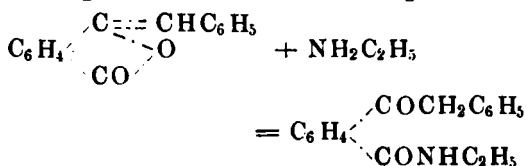
Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	70.36	70.26	— pCt.
H	5.54	5.86	— »
N	13.68	—	13.72 »

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Alkohol, in kalter Salzsäure gelöst giebt sie ein schön krystallisiertes Platinsalz und liefert in Eisessig gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt eine bei 245—247° schmelzende gelbe Nitrosoverbindung. In siedendem Anilin löst sie sich unter Ammoniakentwicklung, und die entstandene Lösung lässt nach Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure ein undeutlich krystallinisches, durch Lösungsmittel anscheinend zersetzliches Krystallpulver ausfallen.

Durch analoge Behandlung mit Ammoniak sollte nach Maassgabe der von Graebe (diese Ber. XVII, 2598) am Phthalid beobachteten Umsetzungen aus dem inneren Anhydrid der Hydroacetophenoncarbonsäure,  $CO \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \right\} CH \cdot CH_3$ , (= Methylphthalid) (diese Berichte X, 2205) Methylphthalidin und aus dem inneren Anhydrid der *o*-Toluylenhydratcarbonsäure,  $CO \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \right\} CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , (= Benzylphthalid) (diese Berichte XI, 1021) das weiter unten beschriebene Benzylphthalidin entstehen.



Die Verbindung ist also nach der Gleichung



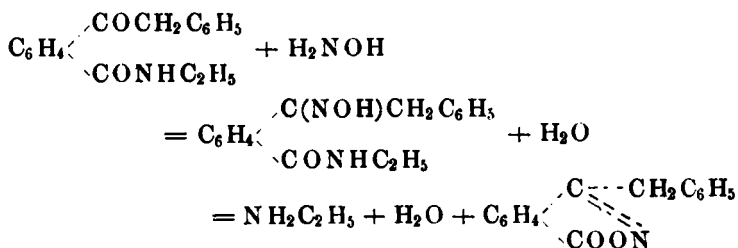
entstanden und kann als Aethylamid der Desoxybenzoïncarbon-säure bezeichnet werden. Sie löst sich nicht in kalter sondern erst in heisser Kalilauge oder siedendem Barytwasser und wird aus diesen Lösungen durch Säuren, sogar durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Um nachzuweisen, dass in dieser Verbindung ein zwischen Kohlenstoffatomen befindliches Carbonyl vorhanden sei, wurde selbige mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat und etwa 10 Theilen Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 5—6 Stunden auf 170° erhitzt. Der nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, von Kry-stallen durchsetzte, ölige Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen und die ungelöste, erstarrte Masse aus siedendem Alkohol umkrystalli-sirt, welcher schwach röthliche, flache Nadeln vom Schmp. 116—117° lieferte. Die Substanz löst sich nicht in kalter Natronlauge, sondern geht erst in Lösung, nachdem sie während des Eindampfens der Lauge zu-vor zusammengeschmolzen, und bleibt darnach beim Verdünnen mit Wasser gelöst; auf Zusatz von Säure erhält man eine schleimige Fällung, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz zeigt.

Die Verbrennung der bei 116—117° schmelzenden Verbindung lieferte nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	I.	II.
C	75.95	76.42	— pCt.
H	4.64	5.01	— „
N	5.91	—	6.21 „

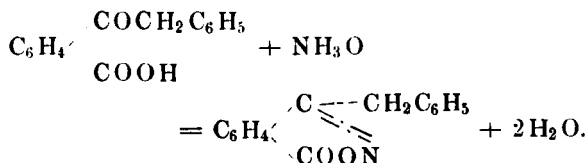
Die Entstehung der Körper lässt sich hiernach durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



er würde mithin als inneres Anhydrid der Benzylphenylacet-

oxim-*o*-carbonsäure  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aufzufassen sein.

Die Anhydridbildung ist also mit ähnlicher Leichtigkeit erfolgt, wie sie früher an *o*-Carbonsäuren einiger Acetoxime, die von der Phtalylessigsäure deriviren<sup>1)</sup>, beobachtet wurde. Nach den daselbst geschilderten Versuchen war aber zu erwarten, dass sich das nämliche Anhydrid auch aus dem Hydroxylamin und Desoxybenzoïncarbonsäure bilden werde:



In der That erhält man eine mit der oben beschriebenen völlig identische Substanz, wenn man die betreffende Säure (1 Theil) in Alkali löst, Hydroxylaminchlorhydrat (0.5 Theile) und Soda (0.5 Theile) hinzufügt und die Lösung stehen lässt: nach einigen Stunden beginnt die Substanz in feinen Nadeln sich auszuscheiden, und ihre Menge vermehrt sich langsam; schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Desoxybenzoïncarbonsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol nebst einigen Tropfen Alkohol 4 Stunden auf 100° erhitzt; der Rohrinhalt erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei.

### 3. Verhalten des Phtalimidylbenzyls.

1. Gegen Halogene. Vermischt man Lösungen von Phtalimidylbenzyl und von Brom in Chloroform mit einander, so verschwindet die Bromfärbung sofort; wird nun, wenn die Färbung eben bestehen bleibt, die Lösung verdunsten gelassen, so entweicht, selbst wenn die Operation unter starker Kühlung vorgenommen war, Bromwasserstoff in beträchtlicher Menge. Die rückständige Krystallmasse schießt aus siedendem Alkohol in diamantglänzenden Nadeln an, welche bei 210—211° schmelzen und durch die Analyse

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO Br}$	Gefunden
Br 26.67	26.59 pCt.

zeigen, dass kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct, Phtalimidylbrombenzyl, vorliegt.

Zu der analogen Chlorverbindung gelangte man, als der verbliche Versuch angestellt wurde, aus dem Phtalimidylbenzyl den Sauerstoff mittelst Phosphorpentachlorids zu eliminiren. Zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1992.

dem Ende wurde ein Gemisch beider Substanzen zu gleichen Theilen im Mörser schnell und innig verrieben und dann im geschlossenen Rohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Das Reactionsproduct war rothviolett gefärbt; es wurde mit Alkohol übergossen, welcher ein braunes Pulver ungelöst liess. Letzteres lieferte nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder aus verdünntem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle schwach bräunliche, lange, bei  $230-232^{\circ}$  schmelzende Nadeln von Phtalimidylchlorbenzyl,  $C_{15}H_{10}NOCl$ .

Ber. für $C_{15}H_{10}NOCl$	Gefunden
Cl 13.89	13.77 pCt.

2. Verhalten des Phtalimidylbenzyls gegen salpetrige Säure. Werden 2 g Phtalimidylbenzyl in 30 g siedendem Benzol gelöst und durch die erkaltete, zu einem Krystallbrei erstarrte Lösung bis zur Sättigung salpetrige Säure geleitet, so tritt Erwärmung und Schäumen ein, und die grüne Flüssigkeit erscheint von einem weissen Pulver erfüllt, welches schon durch sein Aussehen sich von der ursprünglichen Substanz unterscheidet. Befreit man nunmehr das Reactionsproduct bei gelinder Wärme ( $30-40^{\circ}$ ) von Benzol, so hinterbleibt ein durchsichtiges, gelbes Harz resp. gelbe Krystalle und ein weisser Bodensatz. Die Masse wird mit Benzol gekocht, wobei das weisse Pulver zurückbleibt, welches man mit Benzol und Aether auswäscht und über Schwefelsäure trocknet; die resultirende, kreideartige Masse beginnt schon bei ca.  $85^{\circ}$  sich langsam gelb zu färben und entwickelt dabei einen aromatischen Geruch; von Alkohol wird sie leicht und zwar anscheinend unter Zersetzung gelöst und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

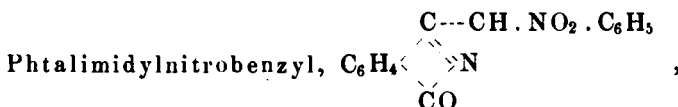
	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	63.38	63.45	—	pCt.
H	4.23	4.55	—	»
N	9.86	—	9.93	»

Eine Verbindung von der Formel  $C_{15}H_{12}N_2O_4$  unterscheidet sich um einen Mehrgehalt der Elemente der Salpetersäure vom Ausgangsmaterial:  $C_{15}H_{11}NO$  (Phtalimidylbenzyl) +  $HNO_3 = C_{15}H_{12}N_2O_4$ ; über ihre Constitution sollen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Die Benzolmutterlaugen, welche von dem vorstehend beschriebenen Pulver abfiltrirt wurden, hinterliessen nach der Verdunstung eine von etwas gelbem Harz durchsetzte gelbe Krystallmasse, welche aus siedendem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in grossen, zackigen, gelben Schuppen vom Schmelzpunkt ca.  $199^{\circ}$  anschießt. Die analytischen Resultate

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{10}N_2O_3$	I.	II.	
C	67.67	67.76	—	pCt.
H	3.76	4.08	—	»
N	10.53	—	10.39	»

machen es wahrscheinlich, dass wiederum, wie bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylidenphthalid, eine Nitroverbindung, anscheinend

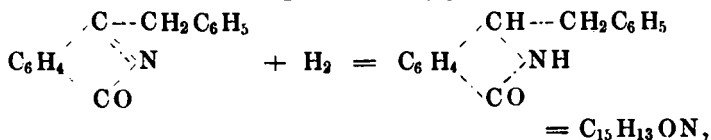


entstanden ist; denn auch diese Verbindung entwickelt, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wie das Nitrobenzylidenphthalid deutlich den Geruch nach Phenylcyanat. Sie giebt, ebensowenig wie die vorangehend beschriebene Verbindung, mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction und löst sich in warmem Alkali unter vorübergehender Röthung mit gelber Farbe auf.

3. Verhalten des Phtalimidylbenzyls bei der Reduction. In der Absicht, das Sauerstoffatom des Phtalimidylbenzyls durch Wasserstoff zu ersetzen, wurden 4 g der Substanz mit 1.5 g rothen Phosphors und 1.5 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  während 4 Stunden auf ca.  $170^{\circ}$  erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter geringem Druck und enthielten neben überschüssigem Phosphor ein gelbes, zähflüssiges, nach und nach erstarrendes Harz. Letzteres wurde wiederholt mit viel Wasser (ca. 1 L) ausgekocht; die filtrirte Lösung schied beim Erkalten irisirende Blättchen ab, welche nochmals aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt, farblose, gezackte Schuppen vom Schmelzpunkt  $135\text{--}137^{\circ}$  darstellten. Den Analysen zufolge sind sie nicht sauerstofffrei, sondern haben die Formel  $C_{15}H_{13}ON$ .

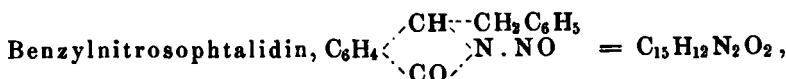
	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{15}H_{13}ON$	I.	II.	III.	
C	80.72	81.04	80.44	—	pCt.
H	5.83	6.19	6.01	—	»
N	6.28	—	—	6.48	»

Es ergibt sich somit folgende Bildungsgleichung für die Substanz:



wonach ein Benzylphthalidin vorliegt; man könnte es sich entstanden denken aus Gräbe's Phtalidin,  $C_6H_4$  (  $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{array}$  NH<sup>1)</sup>, durch Eintritt eines Benzyls in die Methylengruppe.

Aus dem Benzylphthalidin lässt sich, wie von einem Imidokörper zu erwarten stand, eine Nitrosoverbindung gewinnen. Das Phtalidin wird zu dem Ende mit Benzol übergossen, salpetrige Säure bis zur Lösung durchgeleitet und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, wobei ein gelbes Oel verbleibt; dies wird mit Alkohol verrieben. Die Lösung scheidet einen gelben Krystallbrei aus, welcher abgesaugt und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt derbe, ringsum ausgebildete, schwefelgelbe Krystalle liefert. Sie schmelzen bei 92—93°, lösen sich leicht in Benzol, Ligroïn und Chloroform und geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoaction. Die Analysen bestätigten, dass



vorliegt.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.43	71.38	— pCt.
H	4.76	5.01	— „
N	11.11	—	10.95 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt, insbesondere sollen ähnliche ungesättigte Verbindungen auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht und die Einwirkung von Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe auf Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel studirt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2598. Gräbe hält allerdings eine andere Formel,  $C_6H_4$  (  $\begin{array}{c} \diagup C \equiv NH \\ \diagdown O \end{array}$  CH<sub>2</sub> ), für wahrscheinlicher.