

Für die Bildung des Chlorkörpers kann man folgende Gleichung aufstellen:



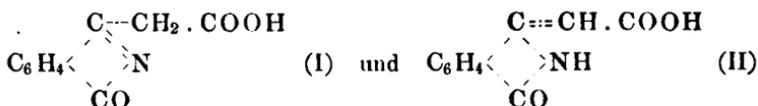
Zur Aufklärung seiner Constitution sind weitere Versuche im Gange.

#### 486. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Methyleneptalids.

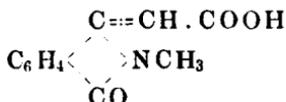
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

(Eingegangen am 15. August.)

W. Roser<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass das von Michael und mir beschriebene, aus Ammoniak und Phtalylessigsäure entstehende Phtalylacetamid<sup>2)</sup> 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

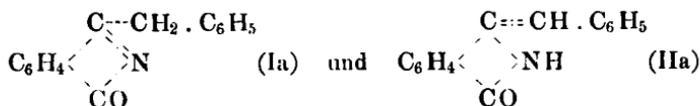


die erstere bevorzugt, weil er durch Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure nicht die entsprechende methylyrte Verbindung



zu erhalten vermochte.

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



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2623.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1556.

in Frage kommen, und welchem ursprünglich die Formel Ia gegeben worden ist. Nachdem nun aber einige der in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten Versuche zu Gunsten der Formel IIa entschieden haben, würde die Analogie zwischen Benzalptalimidin und Phtalimidylelessigsäure fortfallen, es wäre denn, dass man für letztere Säure die Formel II nachwies.

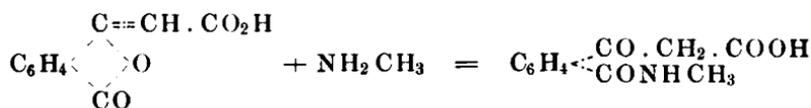
Das gleichartige Verhalten des Benzylidenphtalids gegen Ammoniak und gegen Methylamin (vgl. vorang. Arbeit) liess mich vermuthen, dass auch Phtalylessigsäure auf beide Basen gleichartig reagiren würde; ich habe daher die

Einwirkung des Methylamins auf Phtalylessigsäure wiederholt und bin zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Aus Nitrobenzol umkrystallisirte, völlig farblose Phtalylessigsäure wird mit Wasser angerührt und unter Eiskühlung mit 33procentiger Methylaminlösung bis zur Lösung versetzt, darnach filtrirt und die in Eiswasser stehende Lösung mit gekühlter Salzsäure übersättigt (ohne Kühlung würde Gasentwicklung und weitere Zersetzung eintreten). Die klare, saure Lösung scheidet beim Reiben mit einem Glasstab ein farbloses, aus wohlausgebildeten, derben Säulchen bestehendes Krystallpulver ab; selbiges wird nach 1—2 Stunden abfiltrirt und an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet; es schmilzt bei 145° unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit, löst sich in Ammoniak und fixen Alkalien und fällt aus diesen Lösungen durch Säurezusatz unverändert wieder aus. Die Substanz zeigt die Formel  $C_{11}H_{11}NO_4$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{11}NO_4$	I.	II.
C	59.73	60.37	— pCt.
H	4.98	5.38	— »
N	6.34	—	6.77 »

ist also entstanden nach der Gleichung



und folglich als Methylamidobenzoylessig-*o*-carbonsäure<sup>1)</sup> zu bezeichnen.

Die Reaction ist mithin ähnlich derjenigen des Ammoniaks resp. Aethylamins auf Benzylidenphtalid verlaufen. Es handelte sich nunmehr darum, die Elemente des Wassers dieser Verbindung zu entziehen, um zu einer methyilirten Phtalimidylelessigsäure zu gelangen.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Benzoylessigcarbonsäure vgl. diese Berichte X, 1553.

Für diesen Zweck ist heisse Essigsäure, da sie den Körper tiefer zersetzt (s. u.), nicht verwendbar; es kam daher concentrirte Schwefelsäure zur Verwendung, mit welcher sich die Umwandlung des Desoxybenzöincarbonensäureamids in Benzalptalimidin ebenfalls hatte bewerkstelligen lassen (vergl. vorang. Arbeit).

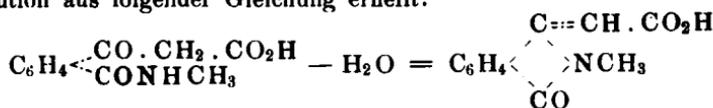
Löst man die Methylamidosäure in etwa 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure unter Schütteln auf und giesst die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen in das etwa 30fache Volumen Wasser, so erhält man eine Fällung, die aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln anschießt. Die neue Verbindung beginnt bei circa 200° unter Gasabgabe zu sintern und schmilzt völlig bei circa 212° unter Schäumen zusammen. Die analytischen Werthe stimmen auf die Formel  $C_{11}H_9NO_3$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_9NO_3$	I.	II.
C	65.02	65.03	— pCt.
H	4.43	4.65	— »
N	6.90	—	7.08 »

Der Körper hat saure Eigenschaften; er löst sich in Ammoniak und Alkalien; seine neutrale Lösung in Ammoniak erstarrt, mit Silbernitrat versetzt, zu einer kleisterartigen Masse, welche beim Rühren in einen Brei verfilzter, mikroskopischer Nadeln übergeht, die einen der Formel  $C_{11}H_8O_3NAg$  entsprechenden Silbergehalt zeigen:

	Ber. für $C_{11}H_8O_3NAg$	Gefunden
Ag	34.84	34.63 pCt.

Es liegt also eine einbasische Säure vor, deren Bildung und Constitution aus folgender Gleichung erhellt:



und welche

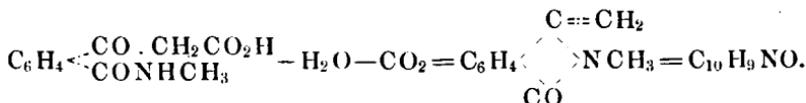
#### Phtalmethimidyllessigsäure

genannt werden kann, da sie sich von der Phtalimidyllessigsäure dadurch unterscheidet, dass sie an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Methylgruppe enthält; diese letztere sitzt am Stickstoffatom, und es erscheint daher angezeigt, auch in der Phtalimidyllessigsäure eine Imidogruppe anzunehmen, d. h. der Formel II den Vorzug vor der Formel I einzuräumen; man müsste denn eine Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen aus dem Umstand folgern, dass aus Phtalylessigsäure direct durch Ammoniak Phtalimidyllessigsäure entsteht, während zur Bildung der methyilirten Verbindung das aus Methylamin und Phtalylessigsäure entstehende Product erst noch der Behandlung mit Schwefelsäure bedarf.

Die Phthalmethimidylessigsäure wird leicht durch Wärme zersetzt, und zwar zerfällt sie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (und ebenso beim Lösen in siedendem Eisessig) unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser, deren Mengen durch einen Versuch festgestellt wurden:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	8.15	8.35 pCt.
CO <sub>2</sub>	19.91	18.76 „

Die Zahlen der ersten Columne sind nach folgender Gleichung berechnet:



Der nach Entweichen des Kohlendioxyds und Wassers verbleibende Rückstand hat also die Formel C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO, lässt sich auffassen als Methylenphthalid <sup>1)</sup>, in welchem ein Sauerstoffatom durch (NCH<sub>3</sub>) ersetzt ist, und kann somit

#### Methylenphthalmethimidin

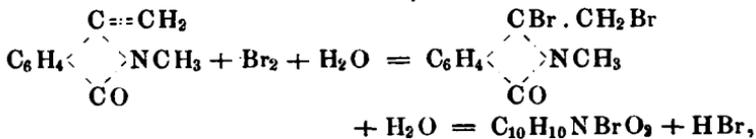
genannt werden. Die Verbindung gleicht in ihrer leichten Veränderlichkeit und Flüchtigkeit dem Methylenphthalid. Sie bleibt bei der oben erwähnten Darstellung zunächst als ein Syrup zurück; derselbe erstarrt nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse, welche schon bei Handwärme schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwieriger in heissem Wasser löst und mit Wasserdampf flüchtig ist, wobei sie einen bitterlichen Geruch verbreitet und ein bitter schmeckendes, klares Destillat (A) liefert. Nach und nach wird sie, indem sie sich mit einem Sublimat weisser Nadeln bedeckt, unlöslich, geruchlos und büsst ihre Flüchtigkeit ein. Man gewinnt die Verbindung in völlig farblosen Spiessen, wenn man sie mit Wasser destillirt, das klare Destillat mit Aether ausschüttelt, das Extract verdunsten und den verbleibenden Syrup stehen lässt: aber selbst dieses Präparat lieferte, da es während der kurzen Zeit der Trocknung über Schwefelsäure klümperig und zähe geworden war und inconstant schmolz, bei der Analyse keine genügend stimmenden Zahlen (gefunden C = 72.55, H = 5.77 pCt.; berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO: C = 75.47, H = 5.66 pCt.). Es wurde daher von weiteren Analysen Abstand genommen und versucht, die schon aus der Bildungsweise ersichtliche Formel der Verbindung des weiteren zu stützen durch die Analyse von Derivaten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2523.

Ein solches Derivat gewinnt man leicht, wenn man die wässrige Lösung der Substanz (Destillat A) mit Bromwasser versetzt, solange die Bromfärbung verschwindet, dann die Lösung mit Aether extrahirt, den Auszug verdunstet und den dabei verbleibenden, krystallinisch erstarrten Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei farblose, glasglänzende Täfelchen oder Säulchen vom Schmelzpunkt  $125-126^{\circ}$  resultiren. Die nämliche Substanz entsteht auch aus der Mutterlauge, welche bei der Bereitung der Phtalmethimidylessigsäure entfällt oder aus einer heissen, wässrigen Lösung der letzteren: die Flüssigkeit wird aufgeköcht, wobei Kohlensäure entweicht, dann so lange mit Bromwasser versetzt, bis die Bromfärbung selbst in der kochenden Lösung einige Zeit bestehen bleibt, und schliesslich auf ein kleines Volumen, bis eben Trübung eintritt, eingedampft: beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei platter, farbloser Nadelchen vom Schmelzpunkt  $125-126^{\circ}$ . Die Verbindung gab bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{10}H_{10}NBrO_2$	I.	II.	III.	
C	46.88	46.59	—	—	pCt.
H	3.91	4.19	—	—	>
N	5.47	—	5.55	—	>
Br	31.25	—	—	30.49	>

Die Entstehung des Körpers  $C_{10}H_{10}NBrO_2$  aus dem Methylphtalmethimidin verläuft im Sinne folgender Gleichung:



d. h. es wird zunächst 1 Molekül Brom addirt und darnach 1 Bromatom — es ist noch unbestimmt, welches von beiden — gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Die Einwirkung des Aethylamins auf Phtalylessigsäure vollzieht sich anscheinend analog derjenigen des Methylamins: bis jetzt wurde nur der der letztgenannten Bromverbindung entsprechende Körper, welcher glasglänzende Nadeln darstellt und bei  $114-115^{\circ}$  schmilzt, der Analyse unterworfen und ein Bromgehalt von 30.10 pCt. gefunden; es berechnet sich für  $C_{11}H_{12}O_2NBr$  29.63 pCt. Brom.