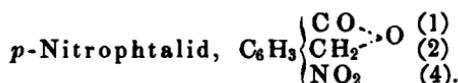


676. M. Hoenig: Ueber Derivate des Phtalids.

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der folgenden Arbeit, die ich auf gütige Veranlassung Herrn Prof. Graebe's unternahm, lag die Absicht zu Grunde, ein Oxyphthalid zu erhalten, welcher Körper den Uebergang zu einem der Dioxyphtalide (dem Meconin und einem seiner Isomeren) bilden konnte. Trotzdem es vorläufig nicht gelang, dies Ziel zu erreichen, theile ich die bis jetzt erhaltenen Resultate mit:



Phtalid wird durch kalte, rauchende Salpetersäure nicht angegriffen, beim Kochen dagegen in den Nitrokörper verwandelt. Eine nahezu quantitative Ausbeute (etwa 90 pCt. der Theorie) erhält man auf folgende Weise: 20 g Phtalid werden in der 10fachen Menge engl. Schwefelsäure gelöst und darauf unter Kühlung eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in etwa 80 g Schwefelsäure langsam zufließen gelassen. Nachdem man einige Stunden stehen liess, goss man in Wasser aus. Der Körper, der sich in Nadeln abscheidet, wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 141°. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in heissem Chloroform, Benzol und Eisessig. Unlöslich in kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak; von fixen Alkalien wird es schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, in der Hitze unter Rothfärbung, indem sich dabei das Kalisalz der später zu beschreibenden *p*-Nitro-*o*-oxymethylbenzoesäure bildet. Mit alkoholischem Kali giebt es eine charakteristische violette Färbung.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $C_8H_5NO_4$	Gefunden.
C 53.63	53.80 pCt.
H 2.79	2.77 »
N 7.82	7.95 »

Ueberführung des Nitrophthalids in β -Nitrophthalsäure.

Die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung sowie mittelst Chromsäuregemisches ergab kein Resultat. Dagegen wurde das Nitrophthalid durch Chromsäure in Eisessig ziemlich vollständig oxydirt; mittelst des, in kaltem Wasser nahezu unlöslichen Barytsalzes,

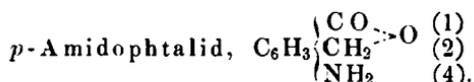
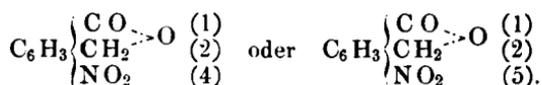
Umsetzung desselben in's Natronsalz, Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether konnte die Säure ziemlich rein erhalten werden.

Sehr glatt verläuft die Oxydation mit Salpetersäure. Es wird die Substanz mit verdünnter Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr während vier Stunden auf 140° erhitzt, darauf der Röhreninhalt mit Alkali etwas abgestumpft, mit Aether ausgeschüttelt, die erhaltene Säure nochmals aus Aether umkrystallisirt und mit Chloroform gewaschen.

Sie erwies sich als die unsymmetrische Nitrophtalsäure, die von Miller, Ann. Chem. Pharm. 208, 224 beschrieben wurde. Charakteristisch ist für sie der Schmelzpunkt 161° und der des Anhydrids 114°, ihre Lösungsverhältnisse, sowie der bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure erhaltene, in Soda unlösliche Aether.

Die eben beschriebene Darstellung der Säure ist bei Weitem bequemer als die von Miller gegebene und liefert sehr gute Ausbeuten.

Nach der Ueberführung des Nitrophtalids in die (β)-Nitrophtalsäure kann demselben nur eine der folgenden Formeln zukommen:



10 g Nitrophtalid wurden mit der gleichen Menge Zinn und etwa 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und langsam 30 ccm reine, rauchende Salzsäure zufließen gelassen. Nach der Lösung des Zinns und dessen Entfernung mit Schwefelwasserstoff wurde die Lösung concentrirt. Dabei schied sich in nicht unbeträchtlichen Mengen ein gelblich gefärbter Körper aus, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen löslich ist in Anilin, Phenol und concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Abfiltriren desselben wurde aus der salzsauren Lösung das Amidophtalid mit festem, kohlenurem Kali gefällt und aus Chloroform umkrystallisirt. Es bildet kurze Prismen. Schmelzpunkt 178°. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, etwas leichter in Chloroform. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$		Gefunden
C	64.43	64.42 pCt.
H	4.76	4.81 »
N	8.13	8.05 »

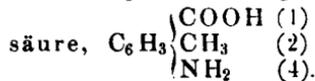
Das salzsaure Salz bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Chlorplatinat, durch überschüssiges Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base gefällt, ist ein gelbes Pulver von unter dem Mikroskop leicht wahrnehmbaren Rhomboëdern. Die Platinbestimmung in der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

27.53 pCt. Pt statt berechnet 27.47 pCt. Pt.

Die Diazotirung der Base gelang bisher auf keine Weise.

Ueberführung des Nitrophtalids in *p*-Amido-*o*-toluyl-



Die vollständige Reduction des Nitrophtalids bot einige Schwierigkeiten. Bei der Behandlung mit Phosphor und Jodwasserstoff unter gewöhnlichem Druck tritt nicht vollständige Reduction ein. Im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt wird eine Flüssigkeit erhalten, aus der sich die Amidosäure schwierig isoliren liess; bei 220° dagegen erhält man einen festen Körper, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Reduction gelang auf folgende Art:

2 g Nitrophtalid, 0.92 g amorpher Phosphor und 25 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) wurden während $\frac{5}{4}$ Stunden im geschlossenen Rohr auf 205° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr von langen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln erfüllt. Dieselben wurden abgesogen, in kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung eingedampft und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Dämpfe von Jodwasserstoff entwichen, darauf mit kaltem Wasser behandelt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, glänzende Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sowie in kohlen-saurem Natron und Säuren. Die Analyse zeigte, dass der erhaltene Körper das phosphorsaure Salz der *p*-Amidotoluylsäure ist.

Ber. für $C_6H_3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \cdot H_3PO_4 \end{cases}$	Gefunden
C 38.55	38.53 pCt.
H 4.81	4.84 »
P 12.44	12.20 »

Schon beim Erhitzen des Salzes auf 250° zersetzt sich dasselbe und unter theilweiser Verkohlung sublimirt die freie Base.

Die freie *p*-Amido-*o*-toluylsäure kann entweder auf die eben beschriebene Weise aus dem phosphorsauren Salze erhalten werden, oder, indem man letzteres mit Baryumcarbonat zersetzt, zur Lösung des Baryumsalzes so lange verdünnte Schwefelsäure zusetzt, als noch Baryumsulfat fällt, filtrirt und mit Aether ausschüttelt. Auch aus der Flüssigkeit, die nach dem Erhitzen des Röhreninhaltes bis zum Ver-

jagen des freien Jodwasserstoffs, nachherigen Behandeln mit kaltem Wasser und Abfiltriren erhalten wurde und die die Amidosäure als jodwasserstoffsaurer Salz zu enthalten scheint, liess sich durch Digeriren in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd bis zur schwachen Rothfärbung der Flüssigkeit etwas Säure mit Aether entziehen.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet farblose Nadeln. Schmelzpunkt 153° . Schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol. Sublimirt in feinen Nadeln.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_9NO_2$	Gefunden
C	63.58	63.62 pCt.
H	5.96	6.16 »
N	9.26	9.54 »

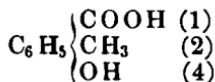
Die Amidosäure löst sich ihrer Constitution entsprechend in Säuren und kohlenurem Natron, konnte aber aus der alkalischen Lösung nicht durch Essigsäure gefällt werden.

Das Kupfersalz ist ein grüner, mikrokrystallinischer Niederschlag, der in kaltem und heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich ist.

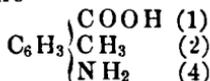
Die vollständige Reduction des Nitrophtalids hatte ich in der Hoffnung unternommen, dass es möglich sein werde, durch Destillation der Amidotoluylsäure mittelst Kalkhydrat entweder Para- oder Metatoluidin zu erhalten. Nach der von mir oben beschriebenen Methode lassen sich aber nur schwer und kostspielig grössere Mengen der Amidotoluylsäure gewinnen.

Mittlerweile hatte Hr. Ch. Racine im hiesigen Laboratorium ebenfalls eine Amidotoluylsäure erhalten. Er gewann dieselbe verhältnissmässig leicht und in grösserer Quantität, indem er Orthotoluylsäure nitrirte und so zu jener Nitrotoluylsäure gelangte, die früher von Fittig beschrieben, deren Constitution aber unbekannt war; durch Reduction erhielt er daraus die entsprechende Amidosäure. Diese Amido-*o*-toluylsäure erwies sich als vollständig identisch mit der von mir durch directe Reduction von Nitrophtalid erhaltenen. Hr. Racine übernahm nun die weitere Untersuchung des Körpers und stellte durch Diazotirung die Oxy-*o*-toluylsäure dar. Letztere war jene Säure, die Tiemann und Schotten (diese Berichte XI, 778) und später auch Jacobsen (ibid. XIV, 40) dargestellt haben; sie hat den Schmelz-

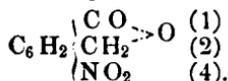
punkt 179° und giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° *m*-Kresol. Es kommt ihr daher die Constitution



und mithin der Amidosäure



zu. Die Constitution des Nitrophtalids ist daher:



p-Nitroorthooxymethylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \quad (1) \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad (2) \\ \text{NO}_2 \quad (4) \end{array} \right.$

Wenn man Nitrophtalid in Kalilauge löst, geht dasselbe analog dem Phtalid unter Aufnahme von Wasser in das Kalisalz der ihm entsprechenden Säure über. Dieses Salz wurde unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schied sich die Säure in Nadeln aus, die in Aether gelöst und mittelst Chloroform gefällt wurden.

So erhalten bildet sie mikroskopische Nadeln, die zu Rosetten vereinigt sind. Schmelzpunkt 129°. Zerfliesslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Ausscheidung von Wasser Nitrophtalid zurückgebildet. Im Allgemeinen ist diese Säure viel beständiger als die entsprechende nicht nitrirte. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5$	Gefunden
C	48.73	48.61 pCt.
H	3.56	3.59 »
N	7.11	7.40 »

Die doppelte Umsetzung des Ammonsalzes der Säure mit Silbernitrat wurde das Silbersalz dargestellt, während das der Orthooxymethylbenzoësäure sich bekanntlich nicht so erhalten lässt. Es bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, baumförmig gruppirte Nadeln.

Die Silberbestimmung ergab:

35.34 pCt. statt der berechneten 35.52 pCt. Ag.

Aus dem Silbersalz konnte der Aether nicht erhalten werden. Bei der Behandlung mit Jodäthyl wurde stets Nitrophtalid zurückgebildet. Aehnlich entstand auch bei der gleichen Behandlung des Silbersalzes der nicht nitrirten Säure stets Phtalid.

Auch beim Versuch, die Acetylverbindung darzustellen, bildete sich Nitrophtalid.

p-Amidoorthoxymethylbenzoësäure, C_6H_3 $\begin{matrix} \text{(COOH (1))} \\ \text{CH}_2\text{OH (2)} \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{(4)} \end{matrix}$

Amidophtalid wurde in heissem Wasser unter Zusatz von Aetzkali gelöst; beim Erkalten schied sich der Körper nicht mehr aus, weil die Lösung das Kalisalz der Amidosäure enthält. Es wurde gut gekühlt, mit Essigsäure angesäuert und mit Kupfersulfat gefällt. Die Analyse des erhaltenen schwarzgrünen Niederschlages ergab, dass derselbe das Kupfersalz der Amido-*o*-oxymethylbenzoësäure sei. Gefunden in der bei 120° getrockneten Substanz:

15.85 pCt. Cu statt berechnet für $(C_8H_5NO_3)_2Cu$ 15.95 pCt. Cu.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kupfersalz in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet; in der nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers erhaltenen farblosen Lösung ist jedenfalls die freie Säure enthalten, doch konnte sie weder durch Aether noch Chloroform ausgezogen werden. Es wurde deshalb eingedampft; als die Temperatur auf 70° stieg, trübte sich die Flüssigkeit, und beim weiteren Erhitzen schied sich ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag aus, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und Eisessig unlöslich ist, aber löslich in kohlensaurem Natron.

Das Studium dieses Körpers und des Amidophtalids wird fortgesetzt.

α -Nitrophtalid.

Ueber diesen Körper berichten Beilstein und Kurbatow (Ann. 202, 219) gelegentlich ihrer Untersuchung über die Oxydation des α -Nitronaphtalins. Sie konnten aus der durch Chromsäure in Eisessig oxydirten Lösung mittelst Chloroform geringe Mengen eines neutralen Körpers isoliren, dem nahezu die Zusammensetzung eines Nitrophtalaldehyds zukam. Da derselbe aber nicht die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, ist es wahrscheinlich, dass der Beilstein'sche Nitrophtalaldehyd ein Nitrophtalid sei.

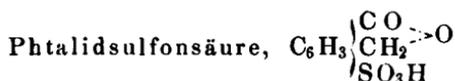
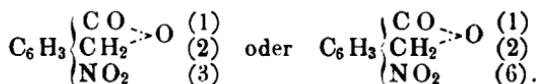
Der nach der oben angegebenen Methode hergestellte Körper wurde zur vollständigen Reinigung mit wenig concentrirter Salpetersäure so lange gekocht, bis die anfangs dunkel gefärbte Lösung hellgelb geworden war, darauf mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der reine Körper schmilzt bei 136°; er ist viel leichter löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, als sein Isomeres, und giebt gleich letzterem mit alkoholischem Kali eine Färbung: erst roseuroth, dann gelbbraun werdend. In kohlensaurem Natron unlöslich, löst er sich schon in der Kälte unter Gelbfärbung in fixen Alkalien und wird durch Säuren daraus gefällt. Durch verdünnte Salpetersäure im geschlossenen Rohr wird er glatt in α -Nitrophtalsäure übergeführt.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_5NO_4$		Gefunden
C	53.63	53.76 pCt.
H	2.79	2.88 >
N	7.82	8.00 >

Die Aehnlichkeit des eben beschriebenen Körpers mit dem *p*-Nitrophtalid, seine glatte Ueberführung in die α -Nitrophtalsäure, sowie besonders die Löslichkeit in Alkali, lassen wohl kaum einen Zweifel übrig, dass demselben die Constitution eines der α -Nitrophtalide zukommt, also entweder



Zu ihrer Darstellung wurde Phtalid mit rauchender Schwefelsäure (etwa 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthaltend) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine genommene Probe sich in Wasser löste, darauf mit Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung eingeeengt. Nach einiger Zeit schied sich das Baryumsalz in farblosen Prismen aus, die in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol sind. Die Analyse des bei 180° getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.29	24.33 pCt.

Zur Lösung der Barytsalze wurde verdünnte Schwefelsäure so lange zugesetzt, als noch Baryumsulfat fällt, abfiltrirt und die Lösung auf dem Wasserbade und schliesslich im Vacuum eingedampft. Es krystallisirt die freie Sulfonsäure in centimeterlangen, farblosen Nadeln, die an der Luft zerfliessen, sehr leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform sind.

Das Kupfersalz, erhalten durch doppelte Umsetzung des Barytsalzes mit Kupfersulfat, bildet grosse, stark glänzende, lichtblaue Prismen.

Die Analyse ergab: berechnet für $C_{16}H_{10}S_2O_{10} + 2H_2O$ 6.84 pCt. H_2O ; Gewichtsverlust beim Trocknen bei 150° 6.63 pCt.

Gefunden in der bei 150° getrockneten Substanz 12.99 pCt. Cu, berechnet 12.97 pCt. Cu.

Das Natronsalz krystallisirt in feinen, hygroskopischen Nadeln. Beim Schmelzen desselben mit Aetznatron (bei 250, 180 oder 130°), nachherigem Auslaugen der Schmelze und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte der Lösung mit Aether nur Phtalsäure entzogen werden.

Das Studium dieser Sulfonsäure setze ich ebenfalls fort.

Genf, Universitätslaboratorium.

677. Adolf Baeyer: Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind zu dem Zweck angestellt worden, die Hindernisse zu beseitigen, welche immer noch dem Verständniss der bei der Acetessigäthersynthese stattfindenden Vorgänge entgegenstehen.

Wenn man diesen Gegenstand einer Discussion unterwerfen will, muss zunächst die Frage entschieden werden, ob das Natrium in dem Natracetessigäther nach Frankland, Duppa und Wislicenus an den Kohlenstoff, oder nach Geuther an den Sauerstoff gebunden ist. Die erstere Ansicht wird gegenwärtig von den meisten Chemikern als vollständig bewiesen betrachtet, weil bei der Einwirkung der verschiedensten Substanzen auf den Natracetessigäther die substituierende Gruppe stets an den Kohlenstoff tritt. Da nun aber nach der Theorie der Pseudoförmern ein Natracetessigäther von der Constitution $\text{CH}_3\text{C}(\text{O Na}) \equiv \text{CH} \text{---} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Jodmethyl z. B. sehr wohl den Methylacetessigäther $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ liefern könnte, so halte ich es nicht für überflüssig, die sonstigen Gründe, welche man zu Gunsten der einen und der anderen Ansicht vorbringen kann, noch einmal gegeneinander abzuwägen.

Nach Geuther ist die eigentliche Ursache aller hierher gehörigen Reactionen in der Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff zu suchen, welche die Umwandlung des Carbonyls in die Gruppe $\equiv\text{C} \text{---} \text{ONa}$