

**293. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Rhodan-
ammonium und Rhodankalium auf *o*-Phtalsäure.**

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Letts¹⁾ wirkt das Rhodankalium auf Fettsäuren beim Erhitzen unter gleichzeitiger Bildung von Säure-Amiden und -Nitrilen ein. Dagegen geben aromatische Säuren unter denselben Bedingungen nur die entsprechenden Nitrile. Kekulé²⁾ hat später das Verhalten der Benzoesäure gegen Rhodanammonium und Rhodankalium bei höherer Temperatur untersuchen lassen und gefunden, dass dieselbe beim Erhitzen mit Rhodankalium Benzotrinitril giebt, während sie mit Rhodanammonium in Benzanid ohne gleichzeitige Bildung von Benzotrinitril übergeht.

Die von Letts und Kekulé in dieser Richtung untersuchten Säuren waren sämmtlich einbasisch. Weil das Verhalten einer zwei-basischen Säure unter diesen Bedingungen einiges Interesse beanspruchen konnte, nahm ich die Untersuchung der Reaction der *o*-Phtalsäure mit den beiden Rhodansalzen vor.

Zuerst wurde ein gleichförmiges Gemenge von gleichen Theilen Phtalsäure und Rhodanammonium in einen Kolben gebracht, der im Oelbade erhitzt wurde. Bei 130° schmilzt die Masse, und bei weiterer Wärmezufuhr beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Die Temperatur wird bei 150—160° gehalten. Nach einigen Minuten erstarrt das Product plötzlich zu einer porösen, gelblichen Krystallmasse. Der Kolben wird jetzt aus dem Oelbade entfernt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse zweimal mit Wasser ausgekocht und dann von der gelben Lösung abfiltrirt. Die noch gelblich gefärbte, krystallinische Masse auf dem Filtrum wird in 40—50 procentiger kochender Essigsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich die erhaltene Verbindung in zolllangen, feinen Nadeln aus, die Glasglanz besitzen. Um dieselbe ganz rein und farblos zu bekommen, wird sie aus viel kochendem, mit wenig Essigsäure versetzten Wasser umkrystallisirt, oder aber man versetzt ihre heisse, alkoholische Lösung mit ein wenig Silbernitratlösung, welche die noch anhängenden Verunreinigungen zersetzt; nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen, flockigen Niederschlages krystallisirt die Verbindung reinweiss aus. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 228—229°. Die Analyse gab die Zahlen:

	Ber. für $C_8H_5NO_2$	Gefunden
C	65.30	65.13 pCt.
H	3.40	3.57 >
N	9.52	9.71 >

¹⁾ Diese Berichte V, 669.

²⁾ Diese Berichte VI, 112.

Die durch Schmelzen von Phtalsäure und Rhodanammonium erhaltene Verbindung ist somit Phtalimid. Ihre Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse stimmen vollständig mit denen des Phtalimids überein. Sie löst sich leicht in Kalilauge, und die Lösung giebt mit Baryumchlorid einen krystallinischen, wasserunlöslichen Niederschlag. Das Silbersalz fällt in kleinen Schuppen beim Versetzen ihrer heissen, alkoholischen Lösung mit Silbernitrat, nachdem man ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus. Sie sublimirt in glänzenden Blättern. Die Ausbeute beträgt 92 pCt. der theoretischen an rohem Phtalimid.

Zu den früher bekannten Kennzeichen des Phtalimids will ich einige neue zufügen. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig und scheidet sich beim Erkalten wieder in flachen Prismen mit schräg abgestumpften Enden aus. Es ist ferner fast unlöslich in Benzol und ganz unlöslich in Ligroin. Nach längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure geht es in eine bei 201° (uncorr.) schmelzende Säure über, die aus Wasser in glänzenden Blättern oder Prismen krystallisirt. Eine Analyse des Silbersalzes dieser Säure ergab ihre Identität mit Phtalsäure.

Ber. für $C_6H_4(COO \cdot Ag)_2$	Gefunden
Ag 56.84	56.85 pCt.

Ferner habe ich gefunden, dass Phtalimid, mit concentrirtem Ammoniak übergossen, nach 1—2 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in eine Substanz übergeht, die sich als schweres Krystallpulver auf dem Boden des Gefässes absetzt. Unter dem Mikroskop zeigt sich dieses aus lauter kleinen, wohl ausgebildeten Rhomboëdern bestehend, die stark lichtbrechend sind. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, geht aber beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln unter Rückbildung von Phtalimid in Lösung. Kochende Salzsäure bewirkt diese Umwandlung schneller. Kalilauge wirkt nicht in der Kälte darauf, beim Kochen löst sie ihn aber unter Ammoniakentwicklung auf. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Zahlen:

Ber. für $C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$	Gefunden
N 17.07	17.33 pCt.

Wie die Analyse zeigt, liegt hier das Phtalyldiamid vor, das Wislicenus¹⁾ bei der Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf Phtalylmalonsäureester als schweres Krystallpulver erhielt, das in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, durch Erhitzen für sich oder mit Wasser oder Alkohol sich in Ammoniak und Phtalimid spaltet. Soviel aus diesem kurzen Referate hervorgeht, die

¹⁾ Diese Berichte XVII, R. 530.

Originalabhandlung¹⁾ stand mir nicht zur Verfügung, stimmen diese Eigenschaften mit denen der oben beschriebenen Verbindung überein.

Die Leichtigkeit, womit das Phtalimid in das Phtalyldiamid übergeht, welches durch seine Krystallform ohne Schwierigkeit erkannt wird, kann als charakteristische Reaction für jenes benutzt werden. Zu diesem Ende wird eine geringe Menge der fraglichen, in ein Probirröhrchen eingeführten Substanz mit concentrirtem Ammoniak übergossen, dieses gelinde erwärmt und bei Seite gestellt; nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde ist das Phtalimid in ein schweres Pulver verwandelt, welches sich unter dem Mikroskope aus wohl ausgebildeten Rhomboëdern bestehend zeigt. Auch stark verunreinigtes Phtalimid zeigt die Reaction mit genügender Schärfe.

Schliesslich habe ich das Acetylderivat des Phtalimids dargestellt, das meines Wissens nach nicht bekannt ist. Das Phtalimid tauscht nur mit Schwierigkeit sein Imidwasserstoffatom gegen die Acetylgruppe aus. Nach 12stündigem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückfluss war noch ein Theil des angewandten Phtalimids unangegriffen, und auch nach längerem Erhitzen scheint die Umsetzung nicht vollständig zu sein. Beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit krystallisirt die Acetylverbindung aus dem überschüssigen Anhydrid in grossen, pyramidenförmigen Krystallen aus. Diese werden mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und in kochendem absolutem Alkohol gelöst. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in grossen Krystallen, anscheinend von prismatischem Habitus, aus, die sich aber unter dem Mikroskope aus Oktaëdern bestehend zeigen. Um die Acetylverbindung ganz farblos und frei von anhängendem Phtalimid zu bekommen, wird sie noch ein paar Mal aus absolutem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Die Analyse gab die Zahlen:

Ber. für $C_8H_4NO_2 \cdot C_2H_3O$	Gefunden
N 7.41	7.56 pCt.

Das Acetphtalimid ist eine etwas unbeständige Verbindung. Es wird von Alkalien schon in der Kälte in Essigsäure und Phtalimid gespalten; dieselbe Umwandlung erfolgt schon beim Kochen mit Wasser und selbst mit kochendem 96 procentigem Alkohol. Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt die Verbindung bei 132° an zu schmelzen und verflüssigt sich gänzlich bei 135° . Schon bei 100° wird sie beim längeren Erhitzen zersetzt. Acetphtalimid ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Eisessig. In kochendem Eisessig oder Benzol ist es sehr löslich, schwer löslich in Aether, unlöslich

¹⁾ Sitzungsber. Akad. Wissensch. München 1884, 217–225.

in Ligroin. Aus Benzol oder kaltem Alkohol krystallisirt es in hübschen Octaëdern.

Die Untersuchung des Verhaltens der (*o*-)Phtalsäure gegen Rhodankalium hat Folgendes ergeben. Es wurden zu dem Ende gleiche Theile dieser Substanzen in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Die Masse schmilzt bei 170°, und bei 200° beginnt eine Gasentwicklung. Nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur wurde der Kolben erkalten gelassen, die gelbgefärbte Reactionsmasse mehrmals mit Wasser ausgekocht und in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die erhaltene Verbindung in langen, etwas gelbgefärbten Nadeln aus, welche die Eigenschaften des Phtalimids zeigen. Sie schmelzen bei 228—229° und gehen, mit Ammoniak übergossen, in Phtalyldiamid über, das durch seine charakteristische Krystallform erkannt wurde.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die (*o*-)Phtalsäure sowohl auf Rhodanammonium als auf Rhodankalium unter Bildung von Phtalimid einwirkt. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass auch in dem letzten Falle das Nitril der Phtalsäure gebildet wird, dass diese Verbindung aber unbeständig ist und bei der hohen Temperatur in Phtalimid übergeht.

Hier sei noch erwähnt, dass Phtalsäureanhydrid beim Kochen mit Rhodanammonium in alkoholischer Lösung in ein dickflüssiges Oel übergeht, das noch nicht näher untersucht, beim Destilliren in Aethylmercaptan und Phtalsäureanhydrid zerfällt.

294. Ossian Aschan: Ueber freie Phtalaminsäure.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die vorige Untersuchung in Besitz einer Menge reinen Phtalimids, habe ich Versuche zur Herstellung der freien Phtalaminsäure, die bisher nur in ihren Salzen bekannt gewesen ist, gemacht. Es ist nämlich auffallend, dass diese Verbindung nicht im freien Zustande existirt, obwohl z. B. die freie Succinaminsäure, welche in mehr als einer Hinsicht derselben gleicht, erhalten worden ist.

Früher haben Laurent¹⁾, Landsberg²⁾ und Kuhara³⁾ Versuche in dieser Richtung gemacht. Der Erstgenannte stellte das Am-

¹⁾ Jahresber. 1847—48, 589.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 198.

³⁾ Americ. chem. Journ. III, 29.