

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 Laurent<sup>1)</sup>, Landsberg<sup>2)</sup> und Kuhara<sup>3)</sup> Versuche in dieser Richtung gemacht. Der Erstgenannte stellte das Am-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1847—48, 589.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 198.

<sup>3)</sup> Americ. chem. Journ. III, 29.

moniumsals der Phtalaminsäure durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phtalsäureanhydrid mit Ammoniak dar. Um die freie Säure zu erhalten, wurde die Lösung des Salzes mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Die freie Säure wurde aber nicht erhalten, sie hatte 1 Molekül Wasser aufgenommen und war in saures phtalsaures Ammonium übergegangen. Landsberg stellte hingegen eine Lösung der freien Säure durch Umsetzung des Silbersalzes der Phtalaminsäure mit der berechneten Menge Salzsäure dar. Erst nach längerem Verdunsten schieden sich aus der klaren Lösung prismatische Krystalle ab, die mit Kalihydrat in der Kälte Ammoniak entwickelten und mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid gaben, die nichts anders als phtalsaures Ammonium waren. Kuhara's Abhandlung hat mir nicht zur Verfügung gestanden; aber auch ihm scheint es nicht gelungen zu sein, die freie Phtalaminsäure zu erhalten.

Wie aus diesen früheren Versuchen hervorgeht, erleidet die Phtalaminsäure leicht eine Umwandlung, indem sie Wasser aufnimmt und in Phtalsäure übergeht. In Berücksichtigung dessen musste man das schnelle Abscheiden der Säure, wenn sie überhaupt in freiem Zustande darstellbar wäre, begünstigen und eine längere Berührung derselben mit Wasser, besonders bei höherer Temperatur, verhindern. Dies könnte man derart erreichen, dass man dieselbe aus einer concentrirten Lösung irgend eines ihrer Salze abschied und möglichst schnell abfiltrirte. Es hat sich in der That gezeigt, dass die Darstellung der Phtalaminsäure beim Einhalten dieser Bedingungen keine besonderen Schwierigkeiten darbietet.

Statt das Phtalimidkalium zuerst herzustellen und dieses nachher durch anhaltendes Kochen mit Wasser in phtalaminsaures Kalium überzuführen, wie es Landsberg (a. a. O.) gemacht hat, stellte ich mir gleich eine concentrirte Lösung von phtalaminsaurem Kalium durch Einwirkung von 25 procentiger Kalilauge auf Phtalimid dar. Völlig reines und farbloses Phtalimid wird mit einem Ueberschusse von Kalilauge übergossen und die Lösung im geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine Probe nach dem Neutralisiren mit Salzsäure kein Phtalimid mehr in langen Nadeln abscheidet; die Umsetzung ist in 1—2 Stunden vollendet. Zu der Lösung, die jetzt ausser der überschüssig zugesetzten Kalilauge nur phtalaminsaures Kalium enthält, wird darauf concentrirte Salzsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt. Nach einigen Minuten zeigen sich die ersten Krystalle der Phtalaminsäure auf der Oberfläche der Lösung; sie nehmen allmählich an Grösse und Menge zu, und nach ein Paar Stunden ist die Krystallisation zu Ende. Wenn man weniger auf Aussehen als auf Reinheit des Präparates sieht, so kann man die

Krystallisation durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab beschleunigen. Es scheidet sich dann die Verbindung binnen 5 Minuten als feines, weisses Krystallpulver aus. Ein Theil davon bleibt jedoch immer in Lösung, weil die Phtalaminsäure etwas löslich in kaltem Wasser ist. Das Krystallpulver wird möglichst vollständig von der Mutterlauge mittelst Saugpumpe abfiltrirt und auf dem Filtrum mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction mit Silberlösung mehr giebt, worauf es nach vollständigem Auspressen zwischen Filtrirpapier über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach dem Trocknen ist das Präparat rein, wie folgende Elementaranalyse zeigt.

Berechnet für $C_8H_7NO_3$		Gefunden
C	58.18	57.90 pCt.
H	4.24	4.25 >
N	8.48	8.60 >

Ich habe noch das Silbersalz analysirt; es wurde nach dem Lösen der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak und Uebersättigen der Lösung mit Alkohol und nach Zusatz von der berechneten Menge Silbernitratlösung in achtseitigen, glänzenden Blättern erhalten, die dem von Landsberg (a. a. O.) dargestellten Silbersalze der Phtalaminsäure zu gleichen scheinen. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_8H_6NO_3Ag$		Gefunden	
		I.	II.
Ag	39.70	39.54	39.66 pCt.

Die Phtalaminsäure ist in trockner Luft ganz beständig; das zur Analyse angewandte Präparat war eine Woche alt. Sie schmilzt bei 148—149°. Beim Erhitzen auf einige Grade über den Schmelzpunkt giebt sie Wasser ab und geht in Phtalimid über. Um diese Reaction festzustellen, wurde eine Probe der Phtalaminsäure im Oelbade auf 155° so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht und die Masse völlig fest geworden ist. Die Umsetzung erfolgt quantitativ. Das völlig weisse, aus einer strahlförmig krystallinischen Masse bestehende Product wurde aus Alkohol krystallisirt. Es wurden lange Nadeln vom Schmp. 228—229° erhalten, welche die in voriger Abhandlung erwähnte Phtalyldiamidreaction zeigen. Der Uebergang der Phtalaminsäure in Phtalimid wird in kleinerem Maassstabe in der Weise demonstrirt, dass eine in einem Capillarrohre eingeschlossene Schmelzprobe der Säure im Schwefelsäurebade erhitzt wird. Bei 148—149° schmilzt die Substanz, bei 155° wird sie nach dem Uebergang in Phtalimid fest und bei 228—229° schmilzt sie wieder.

Die Phtalaminsäure, die in grossen, kurzen, wasserhellen Prismen krystallisirt, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether und Benzol, garnicht in Ligroin. Kein Lösungsmittel eignet sich indessen

zur Krystallisation der Säure. Kochendes Wasser führt sie schnell in saures phtalsaures Ammonium über. Kaltes Wasser bewirkt, obwohl langsamer, dieselbe Umwandlung, und auch Alkohol scheint eine ähnliche Umsetzung hervorzurufen. Eisessig zersetzt die Säure in Phtalsäureanhydrid und Ammoniak. Verdünnte Säuren führen sie beim Kochen augenblicklich in Phtalsäure über.

Die Wasserlösung der Phtalaminsäure schmeckt rein sauer und reagirt auf Lackmuspapier. Mit Anilin bildet die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ein Anilinsalz, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Helsingfors, Privatlaboratorium, Mai 1886.

## 295. Jules Piccard: Ueber Cantharidin und Orthoxylol-derivate.

[Vierte Mittheilung.]

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

Aus dem eben eingetroffenen 7. Heft dieser Berichte entnehme ich mit Vergnügen, dass meine durch langjährige Krankheit abgebrochene Untersuchung des Cantharidins von anderer Seite wieder aufgenommen wird. In der Hoffnung, die weitere Erforschung dieses Gebietes vielleicht noch etwas zu erleichtern, will ich im Folgenden einige Daten aus meinem Notizbuch von 1880 nachträglich mittheilen:

I. Darstellung der Cantharsäure und des jodhaltigen Körpers  $C_{10}H_{12}J_2O_3$  durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cantharidin. Eine Hauptursache von Verlust bei der Verarbeitung des kostspieligen Materiales liegt in einer ungleichmässigen und zu weit gehenden Einwirkung des Jodwasserstoffes, welcher die erwünschten Producte theilweise zu Kohlenwasserstoffen reducirt, ehe alles Cantharidin angegriffen ist. Nach vielfachen Versuchen war ich beim folgenden Verfahren stehen geblieben, welches in seinem ersten Theil mit meiner früheren von Homolka präcisirten Vorschrift übereinstimmt, im zweiten Theil aber den Vorzug bietet, gleichzeitig mit der Cantharsäure auch die jodhaltigen Krystalle  $C_{10}H_{12}J_2O_3$  zu gewinnen.

Das Cantharidin des Handels wird zunächst, sowohl zur Entfernung anhaftenden Fettes (meistens mehrere Procente), als namentlich zur grösseren Vertheilung, unter Zusatz von Aether in einer Reib-