

als gelbes Oel ab, welches allmählich zu Krystallen erstarrt. Selbige sind leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol und werden aus letzterem durch Zusatz von Aether in goldgelben Blättchen ausgefällt. Ihr Schmelzpunkt ist 147—148°. In der wässrigen Lösung des Salzes ergab sich durch Fällen mit Silbernitrat der Jodgehalt zu

44.27 pCt.; berechnet für $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$: 44.56 pCt. Jod.

Das Filtrat vom Chlorsilber wurde durch Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit und mit Platinchlorid versetzt; es fiel das Platinsalz des Isochinolinchloromethylates, $(C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, in orangerothen, flachen Krystallen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.83	26.67 pCt.

494. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-*o*-phtalimids.

[Aus dem Berliner Univers.-Laborat. No. DCLVIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Dem Phtalimid ähnlich, löst sich Homophtalimid¹⁾ mit Leichtigkeit in Alkalilauge auf. Es schien wünschenswerth festzustellen, wieviel Wasserstoffatome bei dieser Salzbildung durch Metall ersetzt werden, da Metall möglicherweise nicht bloß in die Gruppe —CO.NH— sondern auch in den Complex —CH₂.CO— substituierend eingetreten sein konnte. Die Isolirung des Alkalisalzes machte indess Schwierigkeiten, und deshalb wurde es vorgezogen, die durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Salz resultirenden ätherartigen Verbindungen zu untersuchen.

Eine Auflösung von 1 g Homo-*o*-phtalimid und 1 g Kaliumhydrat in ca. 15 ccm Methylalkohol wird mit 4 g Jodmethyl 1 Stunde bei 100° digerirt; das Reactionsproduct stellt nach dem Verjagen des Holzgeistes und überschüssigen Jodmethyls eine braune, ölige, von Jodkalium durchsetzte Masse dar, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen krystallinisch (A.) erstarrt.

Man kocht sie wiederholt mit Ligroin aus, wobei eine Substanz in Lösung geht, welche sich beim Erkalten in schneeweissen, radial-faserigen Krystallen (Schmelzpunkt 105—106°) abscheidet; durch

¹⁾ Vgl. die vorangehende Abhandlung und diese Berichte XIX, 1653.

2 maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, stellt die Substanz verzweigte, flache Nadeln dar und schmilzt dann constant bei 119—120°. Noch bequemer gestaltet sich die Reinigung, wenn man die krystallinische Masse (A.) in verdünnter Natronlauge löst und die filtrirte Lösung mit Salmiaklösung versetzt: es fällt eine bald krystallinisch erstarrende Emulsion aus, welche man trocknet und destillirt; das krystallinische Destillat liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 5 Volumen Wasser und 1 Volumen Eisessig die nämliche bei 119—120° schmelzende Substanz.

Der Körper ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden				Berechnet
	für $C_{11}H_{11}NO_2$	I.	II.	III.	IV.	für $C_{10}H_9NO_2$
C	69.84	69.54	—	69.84	69.94	68.57 pCt.
H	5.82	5.90	—	5.91	6.02	5.14 »
N	7.41	—	7.87	—	—	8.00 »

Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, dass ein

Dimethylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_6(CH_3)_2NO_2$

vorliegt. Das Ergebniss, dass nicht nur eine sondern zwei Methylgruppen eingetreten sind, schien um so bemerkenswerther, als die Anzahl der durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome offenbar noch nicht erschöpft war: die Dimethylverbindung löst sich nämlich mit Leichtigkeit in fixen Alkalien auf; es war also zu vermuthen, dass sie sich bei erneuter Behandlung mit Alkali und Jodmethyl noch weiter methyliren lassen würde.

Zu dem Ende wurde 0.5 g des Dimethylkörpers mit 0.2 g Kali und 5 ccm Holzgeist gelöst und mit 1 g Jodmethyl eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Holzgeistes und Waschen mit Wasser bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher aus seiner Lösung in wenig kochendem Alkohol sich beim Erkalten in kurzen, derben Krystallen abscheidet; dieselben sublimiren langsam auf dem Wasserbad, schießen aus Wasser in langen, gezahnten Nadeln an, schmelzen bei 102—103°, sind leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und werden von Alkalien nicht gelöst.

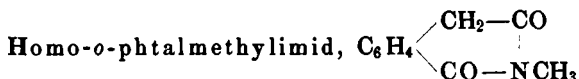
Die Analysen:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{12}H_{13}NO_2$	I.	II.	III.
C	70.94	70.72	—	70.30 pCt.
H	6.40	6.63	—	6.54 »
N	6.90	—	7.18	— »

zeigen, dass

Trimethylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$ entstanden ist.

Um Aufschluss zu erlangen über die Stellung zunächst einer der Methylgruppen in den beiden vorbeschriebenen Verbindungen, wurde Homo-*o*-phtalmethylimid dargestellt und untersucht, ob die durch weitere Methylierung desselben entstehenden Körper identisch wären mit den vorher genannten; ergab sich Identität, so war bewiesen, dass eine der Methylgruppen am Stickstoff haftet.



wird erhalten, wenn man Homo-*o*-phtalsäure mit Methylamin absättigt, die Lösung eindampft, stärker erhitzt bis zum Aufhören der Blasenbildung und dann destillirt; die gewünschte Substanz geht zwischen 314—318° über. Sie erstarrt zu einer harten Krystallmasse und schießt aus siedendem Wasser in langen, farblosen Nadeln an. Selbige schmelzen bei 123°, lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen Alkalien und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C 68.57	68.68 pCt.
H 5.14	5.28 „

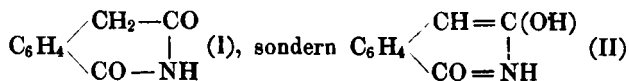
Die Substanz schmilzt nur um 3° höher als die Dimethylverbindung, doch lassen Aussehen und Analysen keinen Zweifel, dass beide Verbindungen nicht etwa identisch sind.

Methylierung des Homo-*o*-phtalmethylimids. Man löste 1.5 g des Methylimids mit 1.5 g Kali und 10 ccm Holzgeist und erhitze die Lösung mit 5 g Jodmethyl 1 Stunde auf 100°. Das Reactionsproduct wurde in genau derselben Weise, wie bei der Darstellung des Trimethylhomo-*o*-phtalimids oben angegeben worden ist, verarbeitet und dabei mit letzterer Substanz völlig identisch befunden (vergl. die dort sub I und II angeführten Analysen).

Hiernach ist erwiesen, dass in dem bei 102—103° schmelzenden Trimethylhomophtalimid eine Methylgruppe am Stickstoff steht.

Ueber die Stellung der beiden anderen Methylgruppen gaben die folgenden Versuche einigen Aufschluss.

Die leichte Ersetzbarkeit von Wasserstoff in Homophtalimid und -methylimid konnte zu der Annahme führen, dass ersterer Körper nicht die Constitution:



habe. Ist letztere Formel richtig, so enthält die Trimethylverbindung eine Oxymethylgruppe, und es musste gelingen, aus ihr mittelst Salzsäure Methyl abzuspalten.

Trimethylhomophtalimid wurde deshalb mit etwa 10 Theilen rauchender Salzsäure auf 100° und später auf 180° erhitzt; die Röhren zeigten jedoch keinen Druck, enthielten also kein Chlormethyl, und die Substanz war grösstentheils unverändert geblieben: folglich ist im Trimethylkörper kein Methoxyl, d. h. im Homophtalimid keine Hydroxylgruppe anzunehmen, Formel II also zu verwerfen; die beiden Methylgruppen stehen vielmehr in directer Bindung an Kohlenstoff: dies ergibt sich ferner aus folgendem Versuch:

Als man die Trimethylverbindung mit 10 Theilen rauchender Salzsäure 5 Stunden auf 230—240° erhitzt hatte, war beim Oeffnen des Rohres zwar wiederum kein Druck vorhanden, aber die Substanz war nichtsdestoweniger verändert; die in der Salzsäure schwimmenden Oeltropfen erstarrten auf Zusatz von Wasser zu Krystallen; sie wurden abfiltrirt; im Filtrat war mit voller Sicherheit Methylamin nachzuweisen. Die Krystalle wurden aus wenig siedendem Alkohol in farblosen, flachen Individuen vom Schmelzpunkt 82.5—83° erhalten und erwiesen sich stickstofffrei; ihre Analyse deutet auf die Formel:

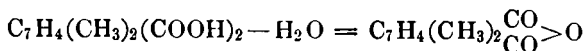


	Berechnet	Gefunden
C	69.47	68.77 pCt.
H	5.26	5.41 »

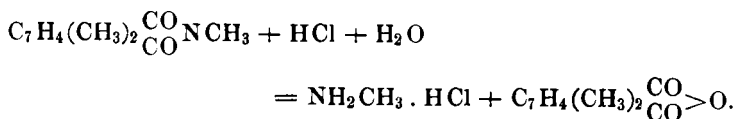
Die Substanz löst sich langsam in Ammoniak und in fixem Alkali; die neutrale Lösung in Ammoniak giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein schleimiges, beim Kochen pulverig werdendes Silbersalz, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$ stimmt:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	51.18	50.38 pCt.

Die Verbindung ist mithin als das Anhydrid einer zweibasischen Säure:

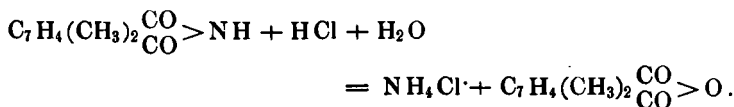


anzusprechen, und ihre Bildung aus dem Trimethylhomophtalimid ergibt sich aus folgender Gleichung:



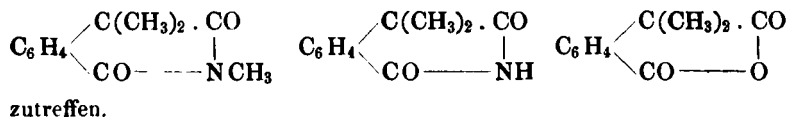
Das nämliche Anhydrid tritt nun auch auf, wenn man das zuvor beschriebene, aus Homophtalimid, Kali und Jodmethyl erhaltene Dimethylhomophtalimid mit rauchender Salzsäure 5 Stunden auf ca. 230° erhitzt; dabei entsteht nachweislich als Nebenproduct nicht Me-

thylamin sondern Ammoniak; die Reaction verläuft also in diesem Falle folgendermaassen:



Letzterer Versuch zeigt, dass die beiden Methylgruppen des Dimethylhomophthalimids dieselbe Stellung einnehmen, wie die beiden Methylene, welche (ausser dem an Stickstoff gebundenen Methyl) im Trimethylhomophthalimid enthalten sind.

Es ist ferner wahrscheinlich, soll aber erst durch weitere Versuche nachgewiesen werden, dass beide Methylgruppen am Kohlenstoff der Seitenkette stehen, dass also für Tri- resp. Dimethylhomophthalimid resp. für das Säureanhydrid vom Schmelzpunkt 82.5°—83° die Formeln:



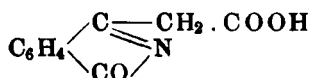
495. Eduard Mertens: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Phtalylessigsäure.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Durch Einwirkung von Phtalylessigsäure auf Ammoniak haben Gabriel und Michael¹⁾ eine Verbindung erhalten, die sie Phtalylacetamid nannten und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{CONH}_2$ formulirten.

Von W. Roser²⁾ ist dieser Körper später als Säure, Phtalimidyl-essigsäure, erkannt und ihm die Constitutionsformel



zugeschrieben worden.

¹⁾ Diese Berichte X, 1556.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2623.