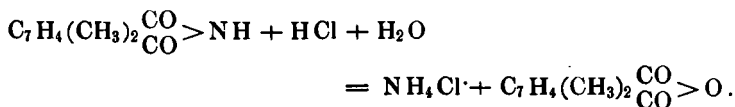
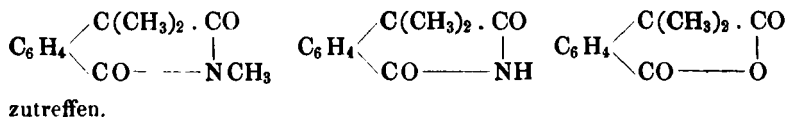


thylamin sondern Ammoniak; die Reaction verläuft also in diesem Falle folgendermaassen:



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:



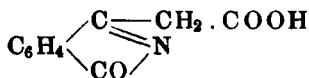
#### 495. Eduard Mertens: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Phtalylessigsäure.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Durch Einwirkung von Phtalylessigsäure auf Ammoniak haben Gabriel und Michael<sup>1)</sup> 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. Roser<sup>2)</sup> ist dieser Körper später als Säure, Phtalimidyl-essigsäure, erkannt und ihm die Constitutionsformel

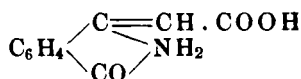


zugeschrieben worden.

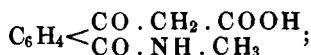
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1556.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2623.

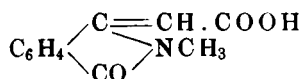
Gabriel hat diese Formel umgewandelt in



da er eine der obigen analoge methylyrte Verbindung<sup>1)</sup> mittelst Methylamins statt Ammoniak darzustellen vermochte. Die Methylverbindung entsteht aber nicht direct, wie die Phtalimidylelessigsäure, sondern zunächst bildet sich durch Anlagerung eines Moleküls  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$  an Phtalylessigsäure Methylamidobenzoyl-o-carbonsäure



dieser Körper wird durch concentrirte Schwefelsäure in Wasser und Phtalmethimidylelessigsäure



gespalten.

Um zu prüfen, ob sich die Phtalylessigsäure gegen andere Monamine analog verhalte, habe ich, veranlasst von Hrn. Dr. Gabriel, die Säure zunächst auf Aethylamin, Propylamin, Amylamin und Anilin wirken lassen und im Anschluss hieran ihr Verhalten gegen secundäre und tertiäre Amine geprüft. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

### I. Phtalylessigsäure und Aethylamin.

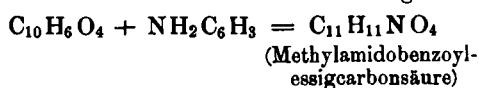
Reine, aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirte Phtalylessigsäure wird mit Wasser angerührt, mit einer 33procentigen Lösung von Aethylamin bis zur Auflösung versetzt, filtrirt und unter Kühlung mit Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich allmählich unter schwacher Kohlensäureentwicklung, welche selbst durch starke Kühlung nicht zu verhindern ist, ein weisser, krystallinischer Körper aus. Derselbe schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei  $129^\circ$  unter Schäumen und lässt sich aus lauwarmem Alkohol oder Aether in schönen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Der Körper löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol oder Ligroin und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. In Ammoniak oder Kalilauge löst er sich unter Abscheidung eines Oeles. Mit Brom geht er eine schön krystallisirende, noch nicht näher untersuchte Verbindung ein.

Die Analyse des Körpers führte zu der Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$ .

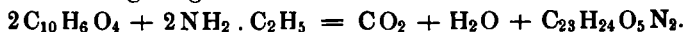
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2453.

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{24}N_2O_5$
	I.	II.	
C	67.59	67.54	67.65 pCt.
H	5.91	5.93	5.89 »
N	6.91	—	6.87 »

Demnach ist die Verbindung aus 2 Molekülen Phtalylessigsäure und 2 Molekülen Aethylamin unter Austritt von je 1 Molekül Kohlensäure und Wasser entstanden. Die Reaction zwischen Phtalylessigsäure und Aethylamin verläuft also nicht völlig analog derjenigen des Methylamins: während letzteres nach der Gleichung



reagirt, muss die Entstehung der Verbindung  $C_{23}H_{24}O_5N_2$  durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

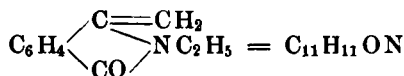


Auf die Natur der neuen Verbindung lässt sich aus den nachstehenden Versuchen schliessen.

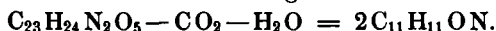
Verhalten der Verbindung  $C_{23}H_{24}O_5N_2$  gegen Wärme. Erhitzt man die Verbindung über ihren Schmelzpunkt, so entweichen Kohlensäure und Wasserdampf, und es hinterbleibt schliesslich ein farbloses Oel, welches dem von Gabriel<sup>1)</sup> beschriebenen Methylphtalmethimidin äusserst ähnlich ist; es riecht ähnlich frischen Mohrrüben, ist mit Wasserdampf flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, schwer in Wasser und besitzt der Analyse zufolge die Formel  $C_{11}H_{11}ON$ .

	Gefunden	Berechnet
C	75.97	76.30 pCt.
H	6.65	6.36 »
N	8.14	8.09 »

Die Aehnlichkeit der Verbindung mit dem Methylkörper macht es zweifellos, dass Methylphtaläthimidin



vorliegt. Die Bildung einer solchen Verbindung aus dem Körper  $C_{23}H_{24}N_2O_5$  wird durch die Gleichung veranschaulicht:



In der That liessen die Mengen von Wasser und Kohlensäure und andererseits die Gewichtsabnahme, welche die Substanz beim Erhitzen zeigte, die Richtigkeit obiger Gleichung erkennen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2454.

Der Formel  $C_{11}H_{11}ON$  gemäss ist diese Verbindung indirect aus einem Molekül Phtallylessigsäure und einem Molekül Aethylamin unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser entstanden.

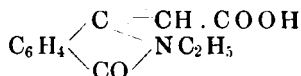
Verhalten der Verbindung  $C_{23}H_{24}O_5N_2$  gegen Schwefelsäure. In analoger Weise, wie früher die aus Methylamin erhaltene Methylamidobenzoylessig-*o*-carbonsäure, wurde die aus Aethylamin dargestellte Verbindung  $C_{23}H_{24}N_2O_5$  mit (10 Th.) concentrirter Schwefelsäure übergossen und die allmählich entstandene Lösung nach 24stündigem Stehen unter Kühlung in Wasser gegossen. Es entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gelbe, nadelförmige Krystalle bildete. Der Körper besitzt saure Eigenschaften, löst sich in Ammoniak und Alkalien völlig auf, ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Ligroin und schmilzt bei  $180^{\circ}$  unter Schäumen. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel  $C_{12}H_{11}O_3N$ .

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_3N$	Gefunden
C	66.35	66.23 pCt.
H	5.07	5.32 »
N	6.44	6.68 »

Diese Substanz ist aus der obengenannten Verbindung von der Formel  $C_{23}H_{24}O_5N_2$  dadurch entstanden, dass derselben durch die concentrirte Schwefelsäure ein Molekül Methylenphtaläthimidin und ein Molekül Wasser entzogen wurden:



Die Verbindung  $C_{12}H_{11}O_3N$  unterscheidet sich also durch den Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure von dem Methylenphtaläthimidin und kann nach Bildung und Verhalten als Homologon der früher beschriebenen Phtalmethimidylelessigsäure, mit Phtaläthimidylelessigsäure



bezeichnet werden.

Die Säure ist, wie die Analyse des Silbersalzes erkennen lässt, einbasisch. Versetzt man nämlich die neutrale, lauwarne Lösung (in Ammoniak) mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser, flockiger, krystallinischer Niederschlag, der sich gut filtriren und über Schwefelsäure trocknen lässt. Der Silbergehalt entspricht der Formel:  $C_{12}H_{10}O_3NAg$ .

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3NAg$	Gefunden
Ag	33.33	33.40 pCt.

Wird die Säure in kochendem Wasser gelöst mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, die Lösung eingeengt und im Vacuum verdunstet, so entstehen schöne, gelbe, glänzende, nadelförmige Krystalle.

Die Beobachtung, dass, wie vorangehend geschildert wurde, Phtaläthimidylessigsäure und Methylenphtaläthimidin leicht aus dem Körper  $C_{23}H_{24}O_5N_2$  gewonnen werden können, rechtfertigt die Annahme, dass letzterer eine lose Verbindung beider Körper ist, die durch concentrirte Schwefelsäure resp. auch durch Erhitzen in diese gespalten resp. umgewandelt werden kann.

## II. Phtalylessigsäure und Propylamin.

Reine Phtalylessigsäure wurde unter Abkühlung in Propylamin gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, stark mit Wasser verdünnt und zur Krystallisation 24 Stunden nach Zusatz von etwas Alkohol in die Kälte gestellt. Es schieden sich reichlich, aber langsam, Krystalle ab, welche gross, prismenförmig und sehr gut ausgebildet sind. Nach dem Trocknen an der Luft schmelzen sie unter Schäumen bei  $103^{\circ}$ . Der Körper lässt sich aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiren; er zersetzt sich in heissem Wasser unter Abscheidung eines Oeles und löst sich ebenfalls unter Oelabscheidung wie der auf gleiche Weise in der Aethylreihe erhaltene Körper in Ammoniak und Kalilauge. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel  $C_{25}H_{28}O_5N_2$ .

Ber. für $C_{25}H_{28}O_5N_2$	Gefunden
C 68.81	68.67 pCt.
H 6.42	6.55 »
N 6.42	6.50 »

Der Körper ist demnach durch Vereinigung von zwei Molekülen Phtalylessigsäure und zwei Molekülen Propylamin unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser entstanden:



Die Constitution dieser Verbindung entspricht derjenigen des Aethylaminkörpers  $C_{23}H_{24}O_5N_2$ ; auch sie giebt, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, eine in gelben Nadeln krystallisirende Säure und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein dem Methylenphtaläthimidin sehr ähnliches Oel. Mit salpetriger Säure geht sie eine schön krystallisirende Verbindung ein.

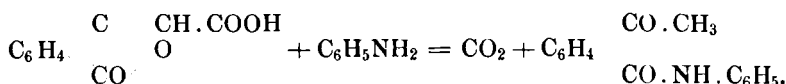
## III. Phtalylessigsäure und Anilin.

Behandelt man Phtalylessigsäure mit Anilin, so beginnt nach einiger Zeit sehr geringe Kohlensäureentwicklung, die sich allmählich steigert, und die man zweckmässig durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach Aufhören der Gasentwicklung lässt man die Lösung 24 Stunden stehen; es scheiden sich dabei weisse, körnige Krystalle ab, die in Wasser und Ammoniak unlöslich sind und sich

aus heissem Alkohol, noch besser aus Benzol, umkrystallisiren lassen. Man erhält grosse, schön ausgebildete, würfelförmige, farblose Krystalle, die bei 189—192° schmelzen, sich leicht in warmem Alkohol, Aether oder Chloroform, schwerer in Benzol oder Ligroin lösen. Ihre Analyse führte zu der Formel  $C_{15}H_{13}NO_2$ .

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.31	75.26	75.17 pCt.
H	5.44	5.60	5.56 »
N	5.85	5.92	5.61 »

Dieser Körper ist demnach nicht wie die mittels Aethyl- und Propylamin erhaltenen Verbindungen unter Austritt von Wasser und Kohlensäure, sondern lediglich unter Austritt von Kohlensäure entstanden; seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung geben:

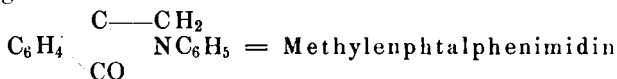


Der Körper würde demnach als Anilid der Acetophenon-*o*-carbonsäure zu bezeichnen sein.

Verhalten der Verbindung  $C_{15}H_{13}O_2N$  gegen Wärme. Der aus Benzol umkrystallisirte Körper wird im Oelbade erhitzt; bei circa 204° entweichen Wasserdampf und Anilin. Nach längerem Erhitzen bis auf 230° hört die Gasentwicklung auf. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten; sie wird am besten aus wenig Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 100°, krystallisirt in gelblichen, säulenförmigen Krystallen und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{11}ON$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.45	82.05	81.11	81.20 pCt.
H	4.99	5.23	4.99	5.12 »
N	6.34	6.64	—	— »

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht derjenigen des in der Aethylreihe auf ähnliche Weise erhaltenen Methylenphtaläthimidins; er kann daher die analoge Constitutionsformel und Bezeichnung



erhalten.

Verhalten der Verbindung  $C_{15}H_{13}NO_2$  gegen concentrirte Schwefelsäure. Der Körper  $C_{15}H_{13}NO_2$  (aus Benzol umkrystallisirt) wird mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nach

24 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen. Es bildet sich ein erst syrupartiger, dann erstarrender weisser Niederschlag. Derselbe wird aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt und hat nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 265°. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel  $C_{15}H_{11}NO$ .

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	81.45	81.65	81.53 pCt.
H	4.99	5.28	5.29 »
N	6.34	6.68	— »

Derselbe ist demnach der zuletzt beschriebenen Verbindung isomer. Ueber die Structur des neuen Körpers müssen weitere Versuche entscheiden.

#### IV. Phtalylessigsäure und secundäre und tertiäre Amine.

Phtalylessigsäure wird beim Erwärmen mit Dimethylamin, Diäthylamin, Diphenylamin und Trimethylamin gelöst; versetzt man aber diese Lösungen mit einer Säure, so fällt Phtalylessigsäure unverändert wieder aus, welche sowohl durch die Analyse als an Schmelzpunkt und Eigenschaften nachgewiesen wurde.

#### 496. J. Biedermann: Ueber Paroxybenzylalkohol.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I No. DCLX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli vom Verfasser.)

Hr. F. Tiemann hat in diesen Berichten <sup>1)</sup> dargethan, dass die von H. Herzfeld <sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Paroxybenzaldehyd neben dem in kaltem Wasser schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Diparoxyhydrobenzoïn,  $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot OH)$ , erhaltene, in Wasser leicht lösliche, bei 197.5° schmelzende Verbindung nicht als Paroxybenzylalkohol anzusprechen ist, sondern als ein mit dem Diparoxyhydrobenzoïn Isomeres aufgefasst werden muss. Er bezeichnete diese Substanz als

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1267.