

423. Richard Loewenherz: Darstellung der asymmetrischen Amidoisophtalsäure aus Orthotolidin.

(Eingegangen am 13. August.)

Bei dem Versuche, eine Säure von der Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}\cdot\text{NH}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_3:\text{COOH}:\text{NH}_2 = 1:3:4$) darzustellen, um aus ihr eine Diphenyltetracarbonsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ mittelst der Sandmeyer'schen Reaction zu erhalten, bin ich auf folgende Weise zu der asymmetrischen Amidoisophtalsäure gelangt, welche, so viel ich weiss, noch unbekannt ist.

Acetylamidoisophtalsäure.

Käufliches Orthotolidin wurde durch Kochen mit Eisessig acetyliert. 100 g des Reactionsproductes, das eine graue Masse bildete, wurden durch Erhitzen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade oxydirt. Nach je acht Stunden wurde filtrirt und der Rückstand für sich weiter oxydirt, damit nicht die entstandene Säure im Verlauf der Operation wieder theilweise zerstört würde. Aus den Filtraten, die nicht concentrirt zu werden brauchen, wird die Acetylamidosäure durch Salzsäure als ein fast rein weisser Niederschlag gefällt. Sie ist in siedendem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und zersetzt sich bei ungefähr 270°.

Für die Analyse wurde die Verbindung mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt, aus dem es sich in farblosen Krystallen abscheidet.

Die erhaltenen Zahlen entsprachen nicht einer Verbindung $(\text{COCH}_3\text{NHCO}_2\text{HC}_6\text{H}_3)_2$, sondern der Säure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2\text{NHCOCH}_3$

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden
C	53.81	54.30 pCt.
H	4.04	4.24 »

Eine Diacetyldiamidodicarbonsäure verlangt 60.67 pCt. C. Die weiter unten angeführten Analysen bestätigen dieses Resultat.

Amidoisophtalsäure.

Die Acetylamidoisophtalsäure wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (3 V. H_2SO_4 und 2 V. H_2O), wobei bald Lösung eintritt, verseift. Ich komme auf diesen Punkt weiter unten noch zurück.

Das beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in viel Wasser ausgeschiedene Product wurde in Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Durch Essigsäure wurde dann die freie Amidosäure als ein aus schwach gelblichen Krystallen bestehender Niederschlag gefällt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen Nadelchen erhalten. Diese Verbindung ist in siedendem Wasser

noch bedeutend schwerer löslich als die Acetylverbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

Die Analysen ergaben ebenfalls, dass die Verbindung nicht eine Diamidodiphenyldicarbonsäure, sondern eine Amidobenzoldicarbonsäure ist.

	Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden	
C	53.04	53.55	— pCt.
H	3.87	4.02	— >
N	7.73	—	7.62 >

Die Verbindung $C_{14}N_2O_4H_{12}$ verlangt 61.76 pCt. Kohlenstoff und 10.29 pCt. Stickstoff.

Um hierfür einen sicheren Beweis zu haben, wurde die Amidosäure in die asymmetrische Oxyisophtalsäure übergeführt, welche schon auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden ist.

Zu ihrer Darstellung wurde die Amidoisophtalsäure in schwefelsaurer Lösung diazotirt. Beim Kochen erfolgte dann glatt die Bildung der Oxysäure, welche theilweise schon in der Siedehitze, vollständiger beim Erkalten sich in farblosen Krystallen abschied.

Die Oxyisophtalsäure wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

	Ber. für $C_8H_6O_5$	Gefunden	
C	52.74	52.96	pCt.
H	3.30	3.53	>

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten mit den für die asymmetrische Oxyisophtalsäure angegebenen überein.

Da der Schmelzpunkt zu hoch liegt, um sie dadurch identificiren zu können, so wurde die Oxysäure nach der von Jacobson¹⁾ angegebenen Weise in den Dimethylester und Diäthylester durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung u. s. w. übergeführt. Die beiden erhaltenen Ester schmolzen, wie es von Jacobson angegeben ist, bei 96° resp. 52°.

Hiernach ist es wohl nicht mehr zweifelhaft, dass die durch Oxydation des Orthotolidins entstandene Säure die asymmetrische Amidoisophtalsäure ist.

Ich will noch erwähnen, dass vor einiger Zeit Hofmann²⁾ die Acetylverbindung des asymmetrischen *m*-Xylidins oxydirt und dabei eine Acetylamidoisophtalsäure erhalten hat, welche ihrer Bildung gemäss mit der hier beschriebenen Säure aus Diacetyltolidin identisch sein muss. Es ist Hofmann aber nicht geglückt aus dieser Acetylverbindung die freie Amidoisophtalsäure selbst darzustellen. Er hatte

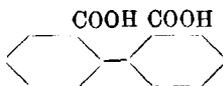
¹⁾ Jacobson, diese Berichte XI, 378.

²⁾ v. Hofmann, diese Berichte IX, 1300.

die Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure zu verseifen versucht, dabei fand entweder keine Veränderung statt oder die Verbindung wurde zerstört. Dass mir durch Kochen der Acetylverbindung mit Schwefelsäure von der oben angegebenen Concentration die Verseifung gelungen ist, beweist unter anderem die Thatsache, dass sich das Reactionsproduct glatt diazotiren und in die Oxysäure überführen lässt.

Benzidinorthodicarbonsäure.

Da die Oxydation nicht zu dem gewünschten Resultate führte, so habe ich die oben erwähnte Diphenyldiamidodicarbonsäure aus *o*-Nitrobenzoësäure dargestellt. Diese Verbindung ist schon ganz kurz von P. Griess ohne Angabe von Analysen vor einiger Zeit beschrieben¹⁾ worden und später wurde nur noch hinzugefügt²⁾, dass man aus ihr durch Kohlensäureabspaltung Benzidin erhält. Infolge dieses letzteren Umstandes ist es geeigneter die Säure als »Benzidinorthodicarbonsäure« zu bezeichnen und nicht als *o*-Diamidodiphensäure, unter welchem Namen sie im Handbuch von Beilstein³⁾ an einer wohl nicht ganz richtigen Stelle verzeichnet steht und wonach sie fälschlich für ein Derivat der eigentlichen Diphensäure



angesehen werden könnte.

Ich habe die Benzidinorthodicarbonsäure analysirt, nachdem ich sie auf folgende bequemere Methode, als die von Griess gewählte ist dargestellt hatte.

Käufliche *o*-Nitrobenzoësäure wurde mit überschüssiger wässriger nicht alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Lösung wieder ganz farblos geworden war, was sehr bald eintritt. Nach dem Abfiltriren wurde die entstandene *o*-Hydrazobenzoësäure, welche von Homolka⁴⁾ auf andere Weise dargestellt und untersucht worden ist, mit Salzsäure ausgefällt. Aus dieser wurde dann die zeisiggrüne Benzidindicarbonsäure, wie es von Griess beschrieben worden ist, durch Umlagerung mit kochender Salzsäure erhalten.

Für die Analyse wurde die Verbindung als salzsaures Salz, das in farblosen langen Nadeln krystallisirt, durch Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Anwendung von Thierkohle gereinigt.

¹⁾ Griess, diese Berichte VII, 1612.

²⁾ Griess, diese Berichte XXI, 983.

³⁾ Beilstein II, 1199.

⁴⁾ Homolka, diese Berichte XVII, 1904.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_{14}N_2O_4H_{12}$		Gefunden				
C	61.76	61.51	61.43	—	—	pCt.
H	4.41	4.79	4.93	—	—	»
N	10.29	—	—	10.55	10.38	»

Wird die Verbindung im Capillarrohr schnell erhitzt, so verkohlt sie bei ungefähr 250° ; bei längerem Erhitzen verkohlt sie schon bei niedrigerer Temperatur.

Die Amidosäure ist nur schwach basisch, fügt man zu ihrer salzsauren oder schwefelsauren Lösung Wasser, so fällt sie als ein grüner Niederschlag aus.

Aus dieser Amidosäure versuchte ich vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction die Diphenyltetracarbonsäure darzustellen. Es erwies sich aber, wie es nach den bei dem Versuch, die *o*-Amidobenzoësäure in die Phtalsäure überzuführen, von verschiedenen Forschern gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war, dass dieses keine geeignete Darstellungsmethode dieser Säure sei. Ich habe daher die Diphenyltetracarbonsäure durch Oxydation der früher von mir¹⁾ beschriebenen Ditolylidicarbonsäure dargestellt. Ich gedenke Näheres über diese Verbindung, die schon analysirt ist, und über ihre Derivate ein anderes Mal zu berichten.

Berlin, im August 1892.

424. G. Pinkus: Ueber die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf einige aromatische Amine und Amide.

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

(Eingeg. am 15. August).

Im Anschlusse an einige später zu beschreibende Versuche über die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf geschwefelte Amide welche zu Penthiazolinen: $RC < \begin{matrix} S - CH_2 \\ N - CH_2 \end{matrix} > CH_2$, geführt hat, habe ich einige schwefelfreie Säurederivate des Anilins einer analogen Behandlung unterzogen. Die Untersuchung wurde unter Leitung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

Zunächst wählte ich Formanilid, um zu prüfen, ob die beiden dem Benzolkern nicht angehörenden Wasserstoffatome mit dem Ha-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1036.