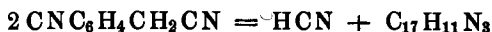


mals nach der früheren Angabe dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser sorgfältig gereinigt. Dabei ist der Schmelzpunkt erheblich gestiegen, derselbe lag beim raschen Erhitzen zwischen 166 und 167° (corr. 169—170°); in der dunkelrothen Flüssigkeit trat langsam Gasentwicklung und schliesslich totale Zersetzung ein. Das Osazon bildet reingelbe, feine Nadeln und gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften sehr den activen Componenten. Wegen seines höheren Schmelzpunktes ist es als eine wahre racemische Verbindung anzusehen.

462. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss des *o*-*o*₁- α -Tricyandibenzyls.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]
(Eingegangen am 14. August.)

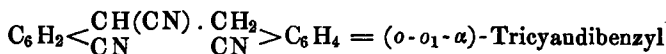
Gelegentlich der Benzoylirung des *o*-Cyanbenzylcyanids¹⁾ hatten wir ein bei 114° schmelzendes Nebenproduct von der Formel C₁₇H₁₁N₃ erhalten, welches entweder in dem angewandten rohen Dicyanid enthalten oder aus ihm durch die Einwirkung des Alkalis nach der Gleichung:



entstanden sein konnte. Die Constitution der Verbindung wurde bald aufgeklärt durch ihre Synthese aus *o*-Cyanbenzylcyanid und *o*-Cyanbenzylchlorid, welche unter dem Einflusse von Alkali im Sinne des Schemas



verläuft und ungezwungen zur Constitutionsformel



führt.

Dieses Trinitril bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Wir wollen daher die Darstellung desselben nach einem etwas abgeänderten Verfahren voranschicken, welches weit bessere Ausbeuten, als sie früher erzielt worden sind, ergiebt.

7 g *o*-Cyanbenzylcyanid und 7.5 g *o*-Cyanbenzylchlorid werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach völligem Erkalten der Flüssigkeit allmählich mit 20 ccm 2.5fach normaler alkoholischer Kalilauge unter Umschwenken und Kühlung versetzt: nach 24 Stunden

¹⁾ Diese Berichte 27, 831, 835.

filtrirt man das ausgeschiedene Krystallpulver ab, wäscht es mit verdünntem Alkohol und dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser; die Ausbeute beträgt 7.8 g, d. h. etwa 60 pCt. der theoretischen.

1. Verseifung des Tricyanids.

In der Hoffnung, die entsprechende Dibenzyltricarbonsäure zu erhalten, haben wir das Tricyanid zunächst mit starker Salzsäure behandelt: sie wirkt erst bei höheren Temperaturen ein, und zwar ergiebt sie nach mehrstündiger Digestion bei 200—230° statt der erwarteten Säure einen indifferenten, hochschmelzenden Körper, welcher nach seinen Eigenschaften mit dem weiter unten beschriebenen Nebenproduct (A.) identisch ist.

Wir wandten daher statt der Salzsäure schliesslich Bromwasserstoffsäure an, welche unter folgenden Bedingungen eine wenigstens partielle Verseifung herbeiführt.

Kocht man das Trinitril mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.47 am Rückflusskühler, so schmilzt es zunächst und geht theilweise in Lösung; nach einer halben Stunde beginnt die Abscheidung einer hellgelben, körnigen Substanz; im Verlauf von 2—3 Stunden hat sich die kochende Flüssigkeit in einen gelblichen Brei verwandelt, den man alsdann mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Filter verbleibt eine gelbliche, körnige Masse; sie löst sich zum weitaus grössten Theile in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe, während ein Rückstand hinterbleibt, der aus unverändertem Trinitril (Schmp. 114°) und geringen Mengen eines in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Nebenproductes (A.) besteht. Letzteres krystallisirt aus sehr viel siedendem Eisessig oder heissem Nitrobenzol in farblosen Nadeln, schmilzt oberhalb 300° und sublimirt dabei in glitzernden, farblosen Blättchen. Die Analyse desselben: C 81.58, H 5.26, N 6.14 pCt., lässt keine einfache Beziehung zum Ausgangsmaterial erkennen; wahrscheinlich liegt ein hochmoleculares Condensationsproduct vor; darauf deuten auch die angeführten Eigenschaften hin. Zu einer Untersuchung reichte die geringe Menge der Substanz nicht aus.

Das in der gelben, ammoniakalischen Lösung enthaltene Hauptproduct der Verseifung fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure als schneeweisser, feinpulvriger Niederschlag aus; es ist nahezu unlöslich in Alkohol, krystallisirt aus siedendem Eisessig in mikroskopischen, flachen Nadeln; es schmilzt bei 242°; doch variirt der Schmelzpunkt mit der Art des Erhitzens und wird z. B., wenn man die Substanz in das auf 240° vorgewärmte Bad taucht, bei etwa 250° gefunden.

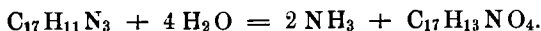
Der Körper ist eine Säure von der Formel $C_{17}H_{13}NO_4$:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_4$.

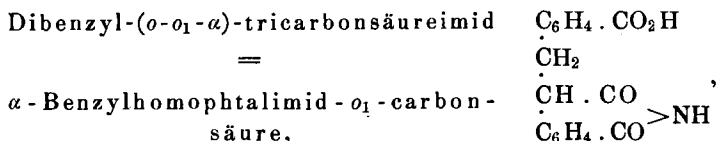
Procente: C 69.2, H 4.4, N 4.8.

Gef. » » 69.1, » 4.6, » 4.9.

und hat sich gemäss folgender Gleichung aus dem Trinitril gebildet:



Er könnte, da er auf O_4 nur noch N_1 enthält, eine Dicarbonsäure sein: leider haben Basicitätsbestimmungen wegen der ausserordentlichen Oxydirbarkeit des Körpers in alkalischer Lösung (s. unter 6) keine brauchbaren Zahlen. Die weiter unten beschriebene Methylierung führt aber zu dem Schlusse, dass die Säure einbasisch und zwar als



aufzufassen ist.

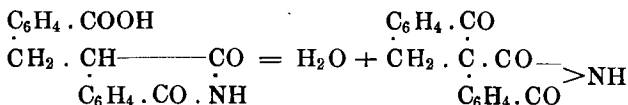
Kocht man die Verbindung $C_{17}H_{13}NO_4$ mit etwa 15 Th. Essigsäureanhydrid, so entsteht eine klare hellgelbe Lösung, welche beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadeln vom Schmp. 263° gesteht. Sie besitzen die Formel $C_{17}H_{11}NO_3$:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_3$.

Procente: C 73.6, H 4.0, N 4.9.

Gef. » » 73.5, » 4.2, » 5.3.

unterscheiden sich mithin durch einen Mindergehalt von Wasser von dem Ausgangsmaterial. Diese Anhydroverbindung löst sich nicht mehr in kaltem Ammoniak, enthält also nicht mehr Carboxyl, giebt aber beim Erwärmen mit Alkalien eine citronengelbe Lösung, aus der durch Säuren wieder Benzylhomophthalimid- o -carbonsäure, $C_{17}H_{13}NO_2$, niedergeschlagen wird. Die Anhydrisirung scheint sich im Sinne der Gleichung:



vollzogen zu haben, d. h. der Wasserstoff des Methins $\cdot CH$. mit dem Hydroxyl als Wasser ausgetreten zu sein: für diesen Verlauf spricht die Beobachtung, dass das weiter unten beschriebene Methylderivat, welches statt $\cdot CH$. die Gruppe $\cdot C(CH_3)$. enthält, unter analogen Bedingungen kein Anhydroproduct liefert. Bemerkenswerth ist allerdings die Leichtigkeit, mit welcher der durch die Anhydrisirung entstandene Fünfring, der den Anhydrokörper als Hydrindonderivat erscheinen lässt, unter dem Einfluss von Alkali wieder aufgespalten wird¹⁾.

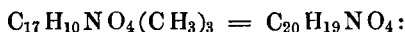
¹⁾ Ueber die Aufspaltung des Hydrindonringes unter dem Einflusse von Alkali vergl. übrigens W. v. Miller und Rhode, diese Berichte 25, 2098.

2. Methylierung des Dibenzyltricarbonsäureimids.

Da sich, wie bereits angedeutet, die Säure in alkalischer Lösung leicht freiwillig oxydirt, und daher die Reindarstellung von Salzen nicht gelang, haben wir die Anzahl sämtlicher vertretbaren Wasserstoffatome der Säure dadurch bestimmt, dass wir ihre alkalische Lösung im geschlossenen Rohr mit Jodmethyl umsetzten.

5.9 g Dibenzyltricarbonsäureimid werden in 55 ccm 1.2fach normaler methylalkoholischer Kalilauge gelöst, sofort mit 8.5 g Jodmethyl versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Rohrinhalt scheidet sich beim Stehen über Nacht ein farbloses Krystallpulver ab, welches man abfiltrirt, mit verdünntem Holzgeist und — zur Entfernung des mitausgeschiedenen Jodkaliums — mit Wasser auswäscht. In der alkoholischen Mutterlauge ist ein später (s. unter 5) zu beschreibendes Nebenproduct (B.) enthalten.

Das Hauptproduct (3.5 g) schießt aus siedendem Holzgeist in rhombischen Kryställchen vom Schmp. 145° an und ist den Analysen zufolge ein Trimethylderivat der angewandten Säure, d. h.

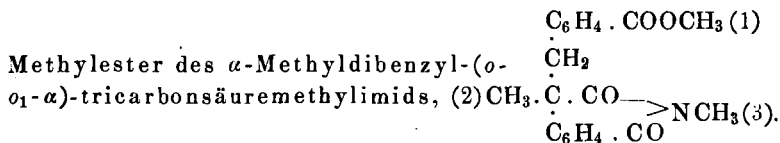


Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_4$.

Procente: C 71.2, H 5.6,

Gef. » » 71.1, 71.0, » 5.8, 5.8.

Durch hydrolytische Spaltung und synthetischen Aufbau hat sich nachweisen lassen, dass das Trimethylproduct den



darstellt.

3. Spaltung der Trimethylverbindung mit Jodwasserstoff.

Kocht man die Trimethylverbindung mit etwa 10 Th. Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.70, so entweicht Jodmethyl; nach einstündigem Kochen verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser und erwärmt ihn zur Entfärbung mit Schwefligsäure, wobei farblose Öeltropfen ungelöst bleiben, die schon während des Siedens krystallinisch erstarren; weitere Mengen derselben Substanz scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit als farbloses Krystallpulver ab. Zur Reinigung wird die neue Substanz in einer kleinen Menge heißen Alkohols gelöst und die Lösung mit lauwarmem Wasser versetzt, worauf sich beim Stehen wasserklare, rhombische Krystalle abscheiden. Diese beginnen bei etwa 140° zu sintern und schmelzen bald darauf zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen $145\text{—}147^{\circ}$ völlig klar wird;

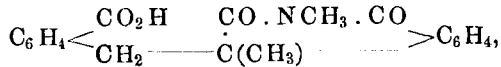
sie lösen sich leicht in Ammoniak, sowie in fixen Alkalien, stellen also eine Säure dar. Wie ihre Analyse ersehen lässt:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}NO_4$.

Procente: C 70.6, H 5.3.
Gef. » » 70.1, » 5.6.

ist aus dem Trimethylproduct durch den Jodwasserstoff nur eine Methylgruppe abgespalten worden, also nur eine Methoxylgruppe vorhanden gewesen, folglich muss die Trimethylverbindung ein Monomethylester, $C_{17}H_{10}(CH_3)_2NO_2 \cdot CO_2CH_3 = C_{20}H_{19}NO_4$, und der Körper $C_{19}H_{17}NO_4$ die entsprechende freie Säure, d. h.

α -Methyldibenzyl-(*o*-*o*₁- α)-tricarbonsäuremethylimid,



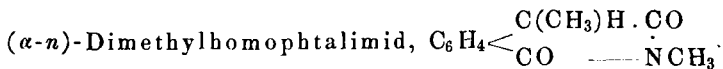
sein.

Um die in der Formel angedeutete Stellung der beiden Methylgruppen — die eine am Stickstoff, die andere an dem der Methylengruppe benachbarten α -Kohlenstoff — endgültig nachzuweisen, wurde eine

Synthese des Dimethylproductes

auf folgendem Wege versucht.

Man dampft eine Lösung von α -Methyl-*o*-homophtalsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_3]CO_2H$ ¹⁾, in überschüssigem, wässrigem Methylamin bis zum Syrup ein und destillirt ihn alsdann: dabei entweichen zunächst Wasser und Methylamin, darauf destillirt zwischen 310—311° (759 mm Druck) ein nahezu farbloses Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Der Körper löst sich leicht in Holzgeist, Benzol, Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser, schießt aus warmem, verdünntem Holzgeist in farblosen Nadeln vom Schmp. 64—66° an und besteht aus dem erwarteten



Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$.

Procente: C 69.8, H 5.8.
Gef. » » 69.5, » 6.2.

Das vorliegende Methylimid löst sich leicht in verdünnter Kalilauge mit intensiv gelber Farbe, und diese Lösung erstarrt auf Zusatz starker Kalilauge zu einem Brei citronengelber Nadeln, welche zweifellos ein Kaliumsalz $C_6H_4 \cdot C(CH_3)K \cdot CO \cdot NCH_3 \cdot CO$ darstellen, da

älteren Erfahrungen zufolge beide Wasserstoffe der Methylengruppe des α -Homophtalimids leicht austauschbar sind.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 20, 2504.

Auf einem Austausch des eingetretenen Kaliums beruht der weitere Verlauf der Synthese.

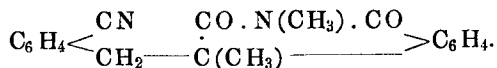
Es werden nämlich 1.9 g α -*n*-Dimethylhomophtalimid mit 1.5 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 10 ccm Holzgeist gelöst, mit 5.2 ccm 1.9fach normaler methylalkoholischer Kalilauge versetzt und dann im Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen des Rohrinhaltes bleibt neben Chlorkalium ein bald krystallisirender Syrup, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus heissem Alkohol in farblosen Drusen, resp. kurzen Prismen anschießt. Das Product schmilzt bei 117—118° und ist nach Ausweis der Analysen:

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_2$.

Procente:	75.0,	H 5.3,	N 9.2.
Gef.	» 74.4, 74.6,	» 5.5, 5.8,	» 9.5.

das erwartete

o-Cyanbenzyl- α_1 -*n*-dimethylhomophtalimid,



Wenn sich diese Cyanverbindung zur entsprechenden Carbonsäure verseifen liess und letztere mit der vorher erwähnten dimethylirten Säure $C_{19}H_{17}NO_4$ identisch war, so war die Stellung der beiden Methylgruppen jener Säure im Sinne der bereits oben benutzten Constitutionsformel erwiesen.

Eine derartige Verseifung des Nitrils gelang indess nicht: bei längerem Kochen mit starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure blieb es nämlich unverändert. Als aber die Reactionstemperatur erheblich erhöht wurde, trat ausser der beabsichtigten Verseifung noch eine weitere Reaction ein, welche zu einem stickstofffreien Körper führte; dieser liess sich jedoch, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, für den Constitutionsnachweis verwerthen.

Man erhitzt *o*-Cyanbenzyl-dimethylhomophtalimid mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr zwei Stunden lang auf 220°; das Rohr öffnet sich ohne Druck; in der Salzsäure schwimmen bernsteingelbe Tropfen, welche beim Erkalten zu einem spröden Glase erstarren. Das glasige Product löst man in siedendem Alkohol, fügt dann siedendes Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung hinzu und lässt erkalten, worauf sich beim Stehen über Nacht ein Krystallpulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem warmem Alkohol verwandelt es sich in schief abgeschnittene, kurze Säulen, welche bei 150° erweichen und bei 160° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Ammoniak; ihre Analyse

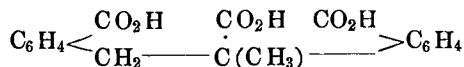
ber. für $C_{18}H_{16}O_8$:

Procente:	C 65.9,	H 4.9.
Gef.	» 66.1,	» 5.2.

und die Anwesenheit von Methylamin und Ammoniak in der Salzsäure lassen erkennen, dass die Reaction nach der Gleichung

$C_{19}H_{16}N_2O_2 + 4 H_2O = C_{18}H_{16}O_6 + NH_3 + NH_2CH_3$
verlaufen ist, dass also

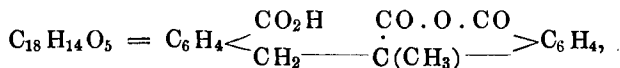
α -Methyldibenzyl-(*o*-*o*)-tricarbonsäure,



vorliegt.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann man weitere Mengen derselben Säure und zwar zweckmässig in Form ihres Anhydrids, wie folgt, isoliren.

Das nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, beim Erkalten zu einem gelben Glas erstarrte Oel wird in Kalilauge gelöst und mit überschüssiger starker Kalilauge aufgeköcht, worauf die Lösung beim Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei geseht, den man mit Alkohol verdünnt, filtrirt und mit Alkohol wäscht. Die Krystalle löst man in Wasser, fügt Salzsäure hinzu und kocht so lange, bis die anfangs zähe, harzige Fällung krystallinisch-bröcklig geworden ist, und krystallisirt sie nun aus siedendem, absoluten Alkohol um, wobei glasglänzende Rhomboëder vom Schmp. 183—184° erhalten werden. Sie bestehen aus dem Anhydrid der vorgenannten Tricarbonsäure,



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.7, H 4.52.

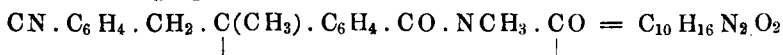
Gef. » » 65.5, » 4.95.

Der Körper löst sich, da er ein Carboxyl enthält, leicht in Ammoniak.

Dasselbe Anhydrid wird erhalten, wenn man die Tricarbonsäure bis zum Aufhören des Aufschäumens auf 180° erhitzt und die verbliebene glasige Masse aus Alkohol umkrystallisirt.

4. Die Spaltung der Trimethylverbindung $C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3$ mit Salzsäure

ergibt unter denselben Bedingungen (2 Stunden bei 220°), wie sie bei der Zerlegung des Nitrils



innegehalten worden sind, ebenfalls Methylamin und Methyldibenzyltricarbonsäure, bezw. ihr Anhydrid vom Schmp. 183—184°. Hierdurch ist nachgewiesen, dass das Trimethylproduct die 3 Methylgruppen in der angegebenen Anordnung enthält.

5. Nebenproduct (B.) bei der Darstellung des Trimethylkörpers

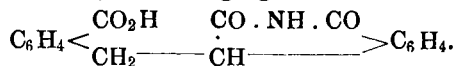


Wenn man die alkoholischen Mutterlaugen von der Bereitung des Trimethylkörpers (s. unter 2) verdunstet, so verbleibt ein braunes Harz, welches beim Verreiben mit verdünnter Kalilauge sich unter Hinterlassung einer geringen Menge (0.4 g) des Trimethylkörpers löst. Die abfiltrirte Lösung liefert beim Uebersättigen mit Salzsäure einen schleimigen Niederschlag, den man in der sauren Flüssigkeit aufkocht, bis er krystallinisch geworden ist (1.3 g); dann gewinnt man ihn durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp. 233—236°. Durch die Analyse erwies er sich als ein Monomethylderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3$:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$.

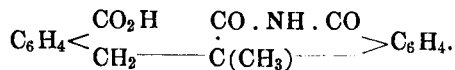
Procente:	C 69.9,	H 4.8,	N 4.6.
Gef.	» 69.4,	» 5.1, 5.2,	» 4.5.

Die Verbindung löst sich (farblos) in Ammoniak, enthält also noch das freie Carboxyl des Ausgangsmaterials $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4 =$

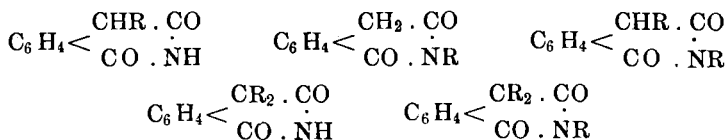


Um zu entscheiden, ob das Methyl für Wasserstoff in den Complex .CH. oder in die Imidogruppe eingetreten ist, wurde der Monomethylkörper durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure gespalten; hierbei bildete sich das bereits oben beschriebene Anhydrid der α -Methyldibenzyltricarbonsäure (Schmp. 184°) neben Ammoniak; das Methyl haftet also am Kohlenstoff und die bei 233—236° schmelzende Säure ist mithin

α -Methyldibenzyl-(α . α_1 . α)-tricarbonsäureimid,



Abgesehen von dem durch die Spaltung erbrachten Nachweis der Stellung des Methyls, liess sich schon aus einer anderen Beobachtung der Schluss ziehen, dass das Methyl am Kohlenstoff der Methingruppe und nicht am Stickstoff hafte. So weit nämlich die vorhandenen Beobachtungen reichen, sind die alkalischen Lösungen der alkylirten Homophthalimide — ebenso wie die Lösung des Homophthalimids selbst — intensiv gelb gefärbt, wenn beide Methylenwasserstoffe oder wenigstens noch eines derselben unersetzt ist; andernfalls sind die Lösungen völlig oder doch nahezu ungefärbt; es geben also von den nachstehenden Derivaten:



mit Alkalilauge nur die drei Ersten gelbe Lösungen; Producte vom letzten Typus sind begreiflicherweise alkaliunlöslich.

Hiermit stimmt überein, dass die Lösung des vorher genannten Monomethylproductes $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3$ farblos ist und ebenso die wegen des vorhandenen Carboxyls alkalilösliche Trimethylverbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{NO}_4(\text{CH}_3)_3$ sich farblos löst, dagegen die α -Benzylhomophthalimid-*o*-carbonsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ eine gelbe Lösung liefert; verschwindet in der letztgenannten Säure der tertiäre Wasserstoff am α -Kohlenstoff (z. B. durch Oxydation, siehe den folgenden Abschnitt), so bleibt die Gelbfärbung aus.

6. Verhalten des Dibenzyltricarbonsäureimids in alkalischer Lösung.

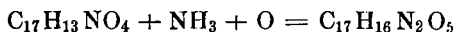
Lässt man die intensiv gelbe, ammoniakalische Lösung des genannten Imidkörpers, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$, in flacher Schicht an der Luft stehen, so tritt völlige Entfärbung ein und bleibt schliesslich eine schneeweisse, kreideähnliche Kruste zurück, welche nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei $197-198^\circ$ schmilzt und die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ besitzt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$.

Procente: C 62.2, H 4.9, N 8.5.

Gef. » » 62.0, » 5.0, » 8.7.

Der Körper ist durch Oxydation gemäss der Gleichung



entstanden. Er bildet das Ammoniumsalz einer stickstoffhaltigen Säure; aus seiner Lösung in lauwarmem Wasser wird durch Salzsäure eine Säure als farbloses Harz ausgeschieden, welches allmählich erstarrt, während sich aus der Flüssigkeit nach und nach noch kleine Mengen derselben Säure als weisser, pulveriger Niederschlag absetzen. Die Säure löst sich farblos in Ammoniak, liefert mit Ammoniak wieder das vorher erwähnte Ammoniumsalz und fällt aus einer geringen Menge heissen Alkohols als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches bei $128-130^\circ$ unter Schäumen schmilzt; es hat die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_6$:

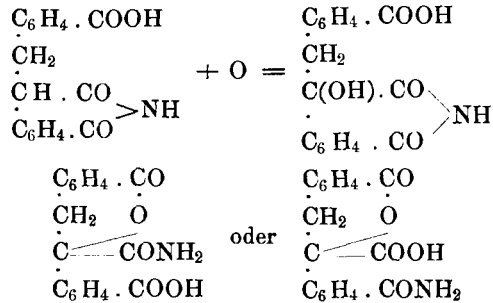
Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_6$.

Procente: C 62.0, H 4.6, N 4.3.

Gef. » » 62.2, 62.1, » 4.7, 4.7, » 4.5.

Im Hinblick auf die Zusammensetzung ihres Ammoniumsalzes, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_5 \cdot \text{NH}_4 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$, ist die analysirte freie Säure einbasisch, enthält ein Molekül Krystallwasser, entspricht also der Formel

$C_{16}H_{12}NO_3CO_2H + H_2O (= C_{17}H_{15}NO_6)$. Im Uebrigen lässt sich ihre Bildung folgendermaassen erklären: Bei der spontanen Oxydation des Imids, $C_{17}H_{13}NO_4$, geht der am α -Kohlenstoff tertiär gebundene Wasserstoff, der, wie die vorangehenden Versuche zeigen, leicht beweglich ist, in Hydroxyl über, so dass eine δ -Oxysäure entsteht, welche sich unter Wasseraustritt zu einem δ -Lacton schliesst; andererseits wird das Imid in der ammoniakalischen Lösung unter Wasseraufnahme in eine Aminsäure verwandelt; der ganze Vorgang vollzieht sich also in folgender Weise:



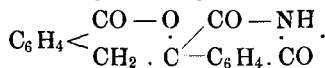
Lacton der α -Oxydibenzyl- α , α , α -tricarbonsäure

Letzteres $C_{17}H_{13}NO_5$ krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, enthält ein Carboxyl, bildet also das eben erwähnte Ammoniumsalz, $C_{17}H_{12}NO_5 \cdot NH_4$. Die angegebene Constitutionsformel harmonirt durchaus mit dem nachstehend geschilderten

7. Verhalten der Lactonaminsäure, $C_{17}H_{13}NO_5 + H_2O$.

1. Gegen Hitze: Wird die genannte Säure im Probirrohr auf $150-160^\circ$ 1 Stunde lang erwärmt, so schmilzt sie zunächst unter Abgabe von 2 Molekülen Wasser, um bald darauf allmählich wieder krystallinisch zu erstarren. Das Product wurde zunächst aus siedendem Eisessig, dann aus Alkohol unkrystallisirt, wobei sechsseitige Täfelchen resp. Nadeln vom Schmp. $239-241^\circ$ erhalten werden; es löst sich nicht mehr in Ammoniak, wohl aber in kaltem fixen Alkali, ist also ein Imid, d. h. das

Lacton des α -Oxydibenzyltricarbonsäureimids,



Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_4$.

Procenle: C 69.6, H 3.8, N 4.8.

Gef. » » 69.5, » 3.9, » 4.9.

2. Gegen Alkali. Kocht man die alkalische Lösung der Lactonaminsäure, so entweicht Ammoniak; in der Lösung ist, wenn die

Ammoniakentwicklung aufgehört hat, offenbar das Alkalisalz der α -Oxydibenzyltricarbonsäure enthalten: sie wird durch Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure als zäher Schleim niedergeschlagen, welchen man, da er sich nicht für die Analyse eignet, in der sauren Mutterlauge so lange kocht, bis er in eine krystallinische Masse übergegangen ist. Unter diesen Umständen gewinnt man statt der Oxytricarbonsäure das um ein Molekül Wasser ärmere Lacton der α -Oxydibenzyltricarbonsäure, $C_{17}H_{12}O_6$. Die Substanz scheidet sich aus verdünntem, heissem Alkohol allmählich in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen ab, welche bei $204-207^{\circ}$ unter Schäumen schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}O_6$.

Procente: C 65.4, H 3.9.

Gef. » » 65.1, » 4.0.

In der Hoffnung, aus dem Lacton ein Salz der Oxytricarbonsäure zu erhalten, haben wir den Körper, $C_{17}H_{12}O_6$, mit Barytwassergesocht, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat im Vacuum eingetrocknet und das hinterbliebene weisse, blättrige Barytsalz theils direct analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}O_6Ba + H_2O$:

Procente: C 42.2, H 2.9,

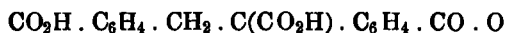
Gef. » » 42.5, » 3.1,

theils in das Silbersalz (weiss, flockig):

ber. für $C_{17}H_{10}O_6Ag_2$: 41.06, gef. 42.6 pCt. Ag

verwandelt. Aus den erhaltenen Werthen lässt sich ersehen, dass die Lactonverbindung durch den Baryt sich entweder nicht geöffnet oder schon unter dem Einfluss der Kohlensäure sich wieder geschlossen hat. Eine ähnlich starke Neigung zur Rückbildung des Lactons ist von Roterling¹⁾ bei der *o*-Benzhydrylbenzoëssäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, beobachtet worden.

Aus der Constitution der Oxytricarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Lage der Lactonbindung in dem Körper $C_{17}H_{12}O_6$; durch folgenden Versuch wird nun eine Entscheidung zu Gunsten der Formel



getroffen.

Erhitzt man die Lactonsäure, $C_{17}H_{12}O_6$ auf 220° , so zerfällt sie in Kohlensäure und eine bei $198-201^{\circ}$ schmelzende, aus Eisessig in Nadeln anschliessende Säure, $C_{16}H_{12}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.6, H 4.5.

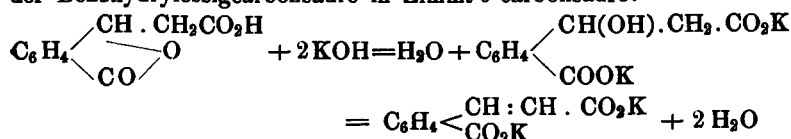
Gef. » » 71.3, » 4.7.

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1875, 596.

Letztere ist mit der von J. Wislicenus¹⁾ bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids erhaltenen Hydrodiphtallactonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, identisch. Bei dieser Gelegenheit mag

darauf hingewiesen werden, dass auch das von J. Ephraim²⁾ synthetisch dargestellte Lacton der Toluylenhydrat-*o*-dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, (Schmp. 201°) mit der vorhergenannten Säure, wie zu erwarten war, völlig übereinstimmt.

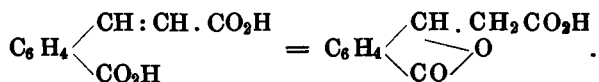
Hasselbach³⁾, der die Hydrodiphtallactonsäure etwas eingehender untersucht hat, giebt an, dass man beim Erhitzen der Säure mit Cyankalium auf ca. 215° eine Schmelze erhält, deren wässrige Lösung mit Salzsäure eine Fällung von Stilben-*o*-dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ergibt; er führt die Bildung derselben auf eine intermediär entstandene, um HCN reichere Säure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zurück. Diese Umwandlung der Lactonsäure in eine ungesättigte Säure erinnert nun an den Uebergang des Lactons der Benzhydrylessigcarbonsäure in Zimmt-*o*-carbonsäure:



welcher sich vollzieht, wenn man die Lösung der Lactonsäure mit überschüssigem Alkali eindampft und über 100° erhitzt⁴⁾.

Wir haben daher geglaubt, dass sich auf demselben Wege d. h. unter Anwendung von fixem Alkali statt Cyankaliums die betreffende Umwandlung der Hydrodiphtallactonsäure ebenfalls bewerkstelligen lassen würde.

Zu dem Ende wurde die Lösung der letzteren in überschüssiger Kalilauge bei 150° eingetrocknet und alsdann eine Stunde lang auf 280° erhitzt: aus der Lösung der Schmelze schied sich durch Salzsäure eine Säure ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus starker Essigsäure den Schmelzpunkt 260 — 270° zeigte und zweifellos die erwartete Stilbendi-*o*-carbonsäure ist, die nach Hasselbach beim schnellen Erhitzen zwischen 263 — 264° schmilzt; sie lagert sich nach Hasselbach beim Schmelzen wieder in die isomere Hydrodiphtallactonsäure um: eine analoge Umlagerung war schon früher beim Schmelzen der *o*-Zimmtcarbonsäure beobachtet worden:



Ein ähnlicher Vorgang findet sich im Folgenden Abschnitt beschrieben.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2181.

²⁾ Diese Berichte 24, 2825.

³⁾ Hasselbach, Ann. d. Chem. 243, 253.

⁴⁾ S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte 10, 2203.

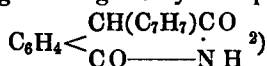
Die weiter oben geschilderte freiwillige Oxydation des Dibenzyltricarbonsäureimids (α -Benzylhomophtalimid-*o*-carbonsäure) hat uns veranlasst, ähnliche Versuche zunächst mit dem Homophtalimid und mit seinem α -Benzylderivat anzustellen.

8. Verhalten des Homophtalimids in alkalischer Lösung.

Eine Lösung von 2.7 des genannten Imids in 20 ccm Wasser und 20 ccm Normal-Kali wurde in einer flachen Schale an der Luft stehen gelassen; nach etwa 3 Tagen war die Gelbfärbung verschwunden. Die Lösung schied auf Zusatz von Salmiak nicht mehr Homophtalimid ab; ein Oxydationsproduct war nicht nachzuweisen, dagegen liess sich eine reichliche Menge Homophtalaminsäure ¹⁾, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, isoliren, welche also lediglich durch Aufnahme von Wasser aus dem angewandten Imid entstanden war.

9. Verhalten des α -Benzylhomophtalimids in alkalischer Lösung.

Bleibt eine Lösung von 7 g Benzylhomophtalimid,



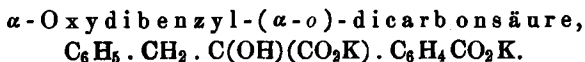
in 20 ccm Wasser und 5 ccm 33 procentiger Kalilauge an der Luft stehen, so ist nach etwa 2 Tagen die Gelbfärbung verschwunden. Man filtrirt die Flüssigkeit von einem geringen, pulvrigen Bodensatz ab und fügt starke Kalilauge hinzu, worauf sich das Ganze in eine bald krystallinisch erstarrende Emulsion verwandelt. Der Krystallbrei wird abgesogen, auf Thon gestrichen und in heissem, wasserhaltigem Amylalkohol gelöst. Beim Erkalten desselben scheiden sich durchsichtige, farblose Blättchen ab, welche beim Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure undurchsichtig werden, indem sie offenbar Krystallwasser verlieren. Die getrocknete Substanz hat die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{K}_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{K}_2$.

Procente: K 21.6.

Gef. » » 21.4.

Diese Zahlen stimmen auf das Kaliumsalz der



Die zugehörige freie Säure scheidet sich durch Salzsäure aus der Lösung des Kaliumsalzes als zähes Harz — offenbar ein Hydrat — aus, welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach zu einer Krystallmasse erstarrt. Sie ist nunmehr leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform und heissem Benzol löslich und schießt aus Benzol in wasserklaren, kleinen Stäbchen vom Schmelzpunkt 130 bis 133° an.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1204.

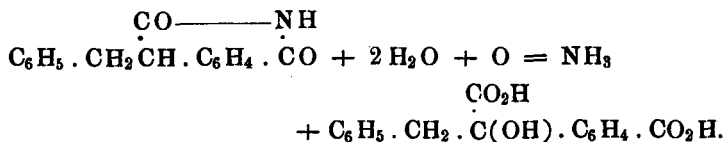
²⁾ Eichelbaum, diese Berichte 21, 2681.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

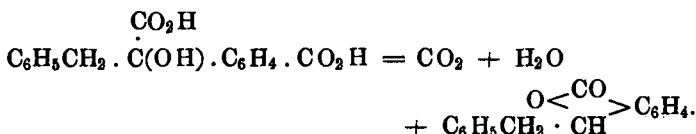
Procente: C 71.6, H 4.5.

Gef. » • 71.5, • 4.6.

Somit hat sich Benzylhomophtalimid in derselben Weise wie zuvor die Benzylhomophtalimid-*o*-carbonsäure oxydirt, nur ist im vorliegenden Falle gleichzeitig die Imidogruppe durch 2 Hydroxyle ersetzt worden:



Ein Beweis für diese Constitution der neuen Oxysäure liegt in der Beobachtung, dass sie beim Erhitzen auf 180° allmählich glatt in Kohlensäure, Wasser und das Lacton der α -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure¹⁾, (d. i. α -Benzylphtalid) vom Schmelzpunkt 60 bis 61° gemäss folgender Gleichung zerfällt:



α -Benzylphtalid krystallisirt am besten aus Ligroin und zwar in langen, glasglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.4, H 5.4.

Gef. » » 80.2, » 5.5.

Dieselbe Verbindung entsteht neben Kaliumcarbonat, wenn man das vorher beschriebene Kaliumsalz der Oxydibenzyldicarbonsäure auf 212° (im Dampf des Aethylbenzoats) erhitzt.

10. Verhalten des α -Benzylphtalids gegen Alkali.

Es ist früher (s. unter 7) erwähnt worden, dass das Lacton der Benzhydrylessig-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$, beim Eintrocknen mit Alkali und darauffolgendem Erhitzen das Kaliumsalz der Zimmt-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, ergiebt; in analoger Weise hatte sich eine Umwandlung der Hydrodiphallactonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}$, in Stilbendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bewerkstelligen lassen. Man durfte also hoffen, auf

¹⁾ Diese Berichte 11, 1021; 18, 3480.

gleichem Wege, vom α -Benzylphtalid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underbrace{CH_2 C_6H_4 \cdot CO \cdot O}$ zur Stilben-*o*-carbonsäure, $C_6H_5CH : CH C_6H_4CO_2H$, zu gelangen.

Der Versuch verlief wie folgt:

Eine Lösung von α -Benzylphtalid (Lacton der α -Toluylenhydrat-carbonsäure) in Kalilauge wurde bei 150° eingetrocknet und die zähe Masse alsdann etwa 1 Stunde lange auf 212° (Aethylbenzoatdampf) erhitzt: dabei entwich Wasser, alsdann wurde die Masse völlig fest. Aus der verdünnten, heissen Lösung des Productes schied Salzsäure eine schneeweisse, bald krystallinisch erstarrende Emulsion ab, welche aus verdünntem, siedendem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $158-160^\circ$ anschoss, sich leicht in Ammoniak, Alkohol und Chloroform löste und, wie erwartet, mit dem α -Benzylphtalid isomer war:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.4.

Gef. » » 80.14, » 5.6.

Es liegt also Stilben-*o*-carbonsäure, $C_6H_5CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, vor; sie wird, wie vorauszusehen war, in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam mit Leichtigkeit zur Dibenzyl-*o*-carbonsäure¹⁾, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CO_2H$, vom Schmelzpunkt $129-132^\circ$ reducirt.

Es sei schliesslich gestattet, auf einen Unterschied in dem Verhalten der drei erwähnten ungesättigten Verbindungen hinzuweisen:

Während die Zimmt-*o*-carbonsäure beim Schmelzen sofort in das isomere Lacton, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_2CO_2H \\ \diagdown CO \end{matrix} O$, zurückgeht, bedarf es, wie

wir beobachteten, bei der Stilben-*o*-dicarbonsäure längeren Erhitzens, bis sich ihre Umlagerung in das isomere Lacton (Hydrodiphtallactonsäure) vollendet. Noch schwieriger, wenn überhaupt, scheint sich die Stilben-*o*-carbonsäure durch Wärme umzulagern: wenigstens geht sie beim Destilliren zum grössten Theil unzersetzt über.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2443.