

Kurz erwähnt seien noch einige Versuche über den Einfluss anderer Kationen. Ammoniak in geringer Menge, wie es z. B. bei der Verwendung von Zinkammoniumsulfat entsteht, ist unschädlich, ebenso die Gegenwart von Hydroxyden der alkalischen Erden. Von Magnesium und Aluminium lässt sich Zink mit Hilfe der angegebenen Methode trennen. Die Hydroxyde von Wismuth, Blei und Kupfer sind ebenfalls in Kalilauge mehr oder weniger löslich. Das Wismuth besitzt jedoch in den angewandten Lösungen eine Abscheidungsspannung von 3.1 Volt und lässt sich demgemäss stets in dem ausgefallenen Zink nachweisen. Blei und Kupfer dagegen scheiden sich bei höchstens 2.5 bezw. 2.8 Volt ab, sodass, trotzdem das Blei immer schwammig ausfällt, Versuche über eine Trennung desselben von Zink noch durchgeführt werden sollen. Mangan geht, obgleich der grössere Theil sich als Hydroxyd abscheidet, in geringen Mengen mit in das Zink über, während bei Gegenwart von Eisensalzen in der Lösung die Farbe des Zinkniederschlages schon unzweideutig auf Eisengehalt schliessen lässt.

Kurz zusammengefasst besagen obige Ausführungen:

1. Die elektroanalytische Fällung von Zink aus alkalischen Lösungen ist ohne jeden Zusatz anderer Elektrolyte möglich.
2. Die Fällung bedarf keiner ständigen Aufsicht, wenn man auf 0.5 g Zink 40 g Aetzkali bei einem Gesamtvolumen von 150 ccm anwendet, die Lösung 60—70° warm mit 3.0—3.1 Volt beschickt und die Stromdichte nach der Abkühlung auf ca. 0.5 Ampere einstellt.
3. Nickel eignet sich bei dieser Art der Fällung vorzüglich zum Material der Kathode.

Aachen, 8. Juli 1903.

#### 425. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger: Ueber das 3-Aminophtalimid.

(Eingegangen am 3. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung v. Hrn. O. Diels.)

Beschäftigt mit der Erforschung des Zusammenhanges zwischen der Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe und dem Zustande des Benzolringes in Aminocarbonsäuren, haben wir gelegentlich der Darstellung der 3-Aminophtalsäure einige neue und unerwartete Thatsachen aufgefunden. Wir versuchten diese Säure nach dem von Onnertz<sup>1)</sup> gegebenen Verfahren durch Reduction von 3-Nitrophtalsäure mit Eisen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3746 [1901].

vitriol und Barythydrat herzustellen und sind dabei auf einen Stoff gestossen, von dessen Auftreten Onnertz nichts erwähnt.

5 g 3-Nitrophtalsäure, welche nach der Vorschrift von Seidel und Bittner<sup>1)</sup> durch Nitriren von Phtalsäureanhydrid gewonnen waren, wurden in der Wärme in wenig überschüssigem Ammoniak gelöst und diese Lösung portionenweise in einen Brei von Eisenoxydulhydrat (durch Eingiessen einer heissen, wässrigen Lösung von 50 g Barythydrat in eine heisse Lösung von 39.5 g kryst. Eisenvitriol erhalten) eingetragen. Nach beendigter Reaction wurde abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die stark gefärbte Lösung durch Filtriren von einer geringen Menge eines unlöslichen Stoffes befreit. Zur Abscheidung der freien Aminosäure haben wir die das Ammoniumsalz der Säure enthaltende Flüssigkeit mit Eisessig in geringem Ueberschuss versetzt und erhielten, wie dies auch Onnertz angiebt, eine Ausscheidung weisser Krystalle. Diese Krystalle sind jedoch nicht die freie Säure, sie enthalten Ammoniak und schmelzen bei 117—118°, also 67—68° niedriger als die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Säure. Das Schmelzen erfolgt unter Gelbfärbung und Abgabe von Ammoniak.

Zur Reinigung haben wir das Product in Wasser gelöst und durch Alkohol wieder gefällt. Die fein krystallinische Substanz ist der Analyse nach das saure Ammoniumsalz der 3-Aminophtalsäure.

0.2101 g Sbst.: 26.0 ccm N (14°, 731 mm).

$C_8H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 14.14. Gef. N 13.99.

Zur vollständigen Charakterisirung stellten wir nach den Angaben von Onnertz noch das Silbersalz dar, dessen Analyse das Vorhandensein einer Aminophtalsäure bewies.

0.1988 g Sbst.: 0.1087 g Ag.

$C_8H_5O_4NAg_2$ . Ber. Ag 54.59. Gef. Ag 54.67.

Um die letzten Reste des sauren Ammoniumsalzes aus der Mutterlauge zu gewinnen, liessen wir dieselbe einige Zeit stehen. Schon nach wenigen Stunden färbte sie sich etwas dunkler und begann intensiv mit grüner Farbe zu fluoresciren. Als sie nach eintägigem Stehen durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt wurde, schied sich nach dem Erkalten ein gelbes, anscheinend krystallinisches Pulver aus, welches ganz andere Eigenschaften aufwies, wie das saure Ammoniumsalz. Selbst bei 280° ist es noch nicht geschmolzen. In Wasser, sowie anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Eisessig, ist es kaum löslich.

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. für Chem. 23, 418.

Derselbe Stoff entsteht, wenn man das reine, saure Ammoniumsalz mit Eisessig kocht, oder für sich allein auf dem Wasserbade, besser im Trockenschranke bei 110° einige Stunden erhitzt.

Wir vermutheten, dass durch das Erhitzen eine Abspaltung von Kohlensäure eingetreten sei, und versuchten deshalb, das Product durch Kochen mit Ammoniak in ein Ammoniumsalz und Letzteres zur Analyse in ein Silbersalz überzuführen. Dabei zeigte sich, dass beim Behandeln mit Ammoniak die Substanz sich zwar auflöst, dass aber beim Erkalten aus der Lösung schöne, gelbe Nadeln anschliessen, welche der Elementaranalyse, sowie ihrem chemischen Verhalten nach sich als 3-Aminophtalimid erwiesen. Möglicher Weise ist das zuerst erhaltene gelbe Product das Anhydrid der 3-Aminophtalsäure, welches dann durch das Kochen mit Ammoniak in das Imid übergeht.

3-Aminophtalimid krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 256—257°. In den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Acetons, ist es nur wenig löslich.

0.2530 g Sbst.: 0.5546 g CO<sub>2</sub>, 0.0877 g H<sub>2</sub>O. — 0.2959 g Sbst.: 45.3 ccm N (13°, 728 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28.  
Gef. » 59.80, » 3.88, » 17.31.

Die Lösungen sind ausgezeichnet durch eine kräftige Fluorescenz, die je nach der Natur des Lösungsmittels grün, blau oder violett ist. In Alkalien löst es sich beim Erwärmen farblos auf, beim Ansäuern zeigt sich eine zunächst schwache, mit der Zeit stärker werdende grüne Fluorescenz. Durch starke Säuren wird das 3-Aminophtalimid entfärbt; es lässt sich diazotiren und mit Naphtolen kuppeln.

Zur weiteren Identificirung suchten wir 3-Aminophtalimid auch auf anderem Wege zu gewinnen. Durch Reduction von 3-Nitrophtalimid mit Zinn und Salzsäure erhält man es leicht mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften, nur ist es etwas dunkler gefärbt.

In guter Ausbeute und in bequemer Weise entsteht es ferner beim Behandeln der 3-Nitrophtalsäure mit Schwefelammonium, wenn man das gebildete Ammoniumsalz der Aminophtalsäure einige Zeit auf 110° erhitzt und dann aus heissem, ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirt.

Auch ohne vorangehende Reduction lässt sich die 3-Nitrophtalsäure in Aminophtalimid verwandeln. So konnten wir in dem nach Seidel und Bittner<sup>1)</sup> durch Ueberleiten von Ammoniak über geschmolzene 3-Nitrophtalsäure hergestellten Nitrophtalimid die Gegenwart von Aminophtalimid ziemlich sicher nachweisen. In grösserer

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. für Chem. 23, 420.

Ausbeute, bis zu 20 pCt. der Theorie, erhält man das 3-Aminophtalimid, wenn 3-Nitrophtalsäure und Rhodanammonium etwa in gleichen Gewichtstheilen bei 170—180° verschmolzen wird. In der 3-Nitrophtalsäure scheint demnach, wie auch in den Nitroanthrachinonen<sup>1)</sup>, die Nitrogruppe leicht durch Aminreste ersetzbar zu sein. Weitere Versuche hierüber sind im Gange.

Ganz besondere Aufmerksamkeit verdient die Farbe und Fluorescenz des 3-Aminophtalimids. In Wasser, Eisessig, Alkohol löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Benzol farblos mit violetter Fluorescenz. In anderen Lösungsmitteln, wie Aceton, Aether, Ligroin tritt ebenfalls keine oder nur minimale Lösungsfarbe auf, während die Fluorescenz rein blau bis violett ist.

Wahrscheinlich existirt das 3-Aminophtalimid in zwei tautomeren Formen, die eine von gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die andere farblos mit violetter Fluorescenz. Ein ähnliches Auftreten von Tautomerie bei Phtalimiden haben Piutti und Abati<sup>2)</sup> beobachtet.

Für die Theorie der Fluorescenz sind die hier beschriebenen Thatsachen von grossem Werthe. Wir werden daher diese Versuche fortführen und insbesondere Derivate des 3-Aminophtalimids in den Kreis unserer Untersuchungen hereinziehen.

Stuttgart, 1. Juli 1903.

Technische Hochschule. Laborat. für allgem. Chemie.

#### 426. Arthur Michael: Zur Geschichte der Isozimmtsäure.

(Eingegangen am 10. Juli 1903.)

Die Liebermann'sche Veröffentlichung<sup>3)</sup>, die sich auf meine<sup>4)</sup> Arbeit über Isozimmtsäure bezieht, veranlasst mich zu folgenden Constatirungen: Während des Jahres 1901/02 war ich von meinem Laboratorium abwesend, aber auf meine Veranlassung hin unternahm Dr. W. W. Garner die Fortsetzung der Arbeit von Whitehorne und mir<sup>5)</sup> über Isozimmtsäure. Wie mitgetheilt wurde, zeigte sich, dass die von Whitehorne und mir angewandten Methoden sich nicht zur Trennung der Zimmtsäuren eigneten, was uns zur vollständigen Wiederholung der Arbeit führte. Dieselbe war beendet, als ich im October 1902 meine chemische Thätigkeit wieder aufnahm. Um Gewissheit über die Natur und die qualitative und quantitative Zusammen-

<sup>1)</sup> Franz. Pat. 315416.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 996 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1448 [1903].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 900 [1903].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 34, 3640 [1901].