

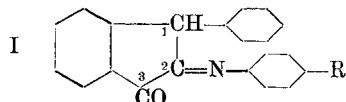
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Konstitution der Autoxydationsprodukte von Indandion-anilen

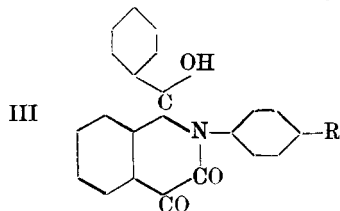
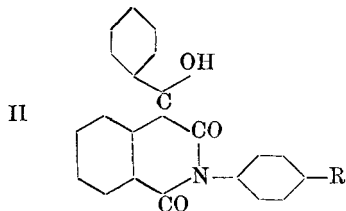
Von **P. Pfeiffer** und **E. Jaensch**

(Eingegangen am 24. Juli 1941)

Im Jahre 1935 teilten P. Pfeiffer und H. de Waal<sup>1)</sup> mit, daß die Anile der Formel I, in der  $R = OCH_3$  oder  $N(CH_3)_2$



ist, spielend leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert werden. Aus den tief blauvioioletten Anilen entstehen bei dieser Autoxydation unter Aufnahme von 1 Mol Sauerstoff pro Mol Anil gelbe bis orangefarbene Verbindungen, die zur Isochinolinreihe gehören. Während Pfeiffer und de Waal der Ansicht waren, daß sich bei dieser Ringerweiterung der Stickstoff zwischen die Kohlenstoffatome 2 und 3 einschleibt und für die Autoxydationsprodukte die Formel II aufstellten, nahmen später Schönberg und Michaelis<sup>2)</sup> auf Grund ihrer Untersuchungen für diese Verbindungen die Formel III an, so daß nach ihnen die Ringerweiterung zwischen den C-Atomen 1 und 2 erfolgt.



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **529**, 185 (1935); vgl. auch P. Pfeiffer u. H. Roos, J. prakt. Chem. [2] **159**, 13 (1941).

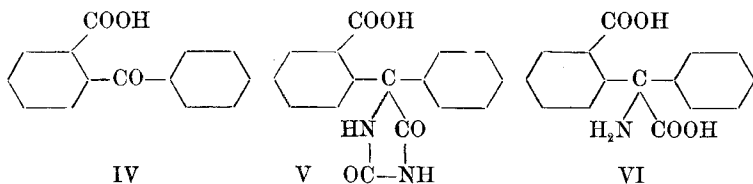
<sup>2)</sup> A. Schönberg u. R. Michaelis, J. chem. Soc, **1937**, 109.

Um zwischen den Formeln II und III endgültig entscheiden zu können, war es unbedingt erforderlich, auf eindeutigem Wege Isochinolinderivate zu synthetisieren, die entweder dem Schema II oder dem Schema III entsprechen bzw. Verbindungen dieser Art nahestehen. Sie mußten dann mit unseren Autoxydationsprodukten näher verglichen werden.

Wir versuchten unser Ziel auf zwei verschiedenen Wegen zu erreichen. Über die so erhaltenen experimentellen Resultate sei zunächst berichtet. Dann erfolgt die Auswertung dieser Versuche für unsere Problemstellung.

### A. Versuchsreihe I

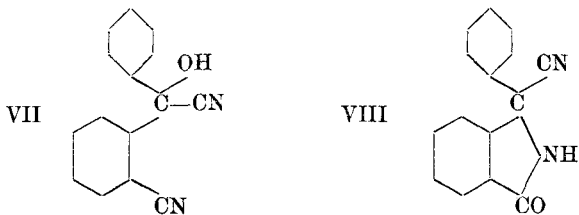
Wir gingen von der *o*-Benzoylbenzoesäure (IV) aus und versuchten, ihren Methyl ester durch Einwirkung von Cyankalium und Ammoncarbonat unter  $\text{CO}_2$ -Druck in das Hydantoin V überzuführen. Dieses Hydantoin sollte dann zur  $\alpha$ -Aminosäure VI verseift werden, die ihrerseits über die ent-



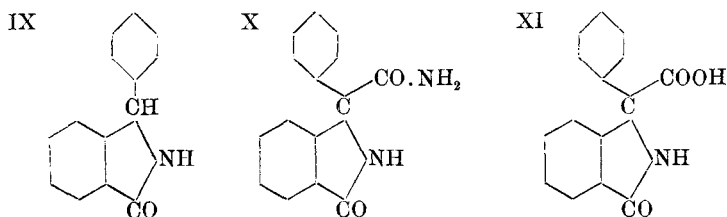
sprechende  $\alpha$ -Oxysäure Isochinolinderivate der Formel II geben sollte. Die Reaktion nahm aber einen unerwarteten Verlauf. Es entstanden 2 farblose, krystallinische Verbindungen (Schmelzpunkt  $227^\circ$  und  $269\text{--}270^\circ$ ), von denen keine das gesuchte Hydantoin war. Die bei  $227^\circ$  schmelzende Verbindung besaß die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , die bei  $269\text{--}270^\circ$  schmelzende die Zusammensetzung  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Da sich die niedriger schmelzende Verbindung durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in die höher schmelzende überführen ließ, so mußten die beiden Reaktionsprodukte im Verhältnis von Nitril und Säureamid zueinanderstehen.

Gemäß seiner Bildung aus dem Methyl ester der *o*-Benzoylbenzoesäure und seiner empirischen Zusammensetzung kommen für das Nitril die folgenden beiden Formeln VII und VIII in Betracht. Die Entscheidung zwischen ihnen brachte die Unter-

suchung des Säureamids. Da diese Verbindung mit salpetriger Säure eine Carbonsäure gibt, die unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in das



3-Phenylphthalimidin von Rose<sup>1)</sup> (IX) übergeht, welches so auf einem neuen Wege zugänglich ist, so muß dem Nitril die Formel VIII und unserem Säureamid die Formel X zukommen.



Die Bildung dieser beiden Verbindungen aus dem Methyl ester der *o*-Benzoylbenzoesäure bei der Einwirkung von Cyankalium und Ammonsulfat ist ohne weiteres verständlich.

Etwas näher untersucht wurde noch die oben erwähnte Carbonsäure XI. Sie spaltet so leicht Kohlendioxyd unter Übergang in Phenylphthalimidin ab, daß sie zunächst nicht gefaßt werden konnte. Versucht man, sie aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel umzukristallisieren, so erhält man stets Phenylphthalimidin vom Schmp. 218—220°. Will man die Säure in möglichst reiner Form frei von Phenylphthalimidin haben, so muß man das rohe Verseifungsprodukt des Amids mehrfach aus sodaalkalischer Lösung mit Salzsäure umfällen.

Die reine Säure bildet ein farbloses Pulver, das in festem Zustand einige Zeit lang, aber nicht unbegrenzt haltbar ist. Beim Erhitzen wie auch beim Auflösen in Alkohol spaltet sie sofort  $\text{CO}_2$  ab. Sie ist isomer mit dem Grundkörper der Pfeiffer-de Waalschen Autoxydationsprodukte, den man

<sup>1)</sup> R. E. Rose, J. Amer. chem. Soc. 33, 390 (1911).

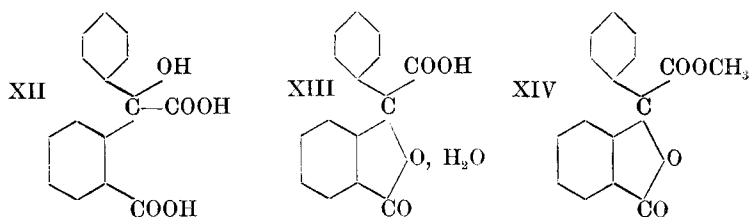
erhält, wenn man in der allgemeinen Formel II bzw. III den Rest  $C_6H_4R$  durch H ersetzt.

Die Veresterung der Säure gelang nicht mit Dimethylsulfat und Alkali; es entstand stets Phenylphthalimidin. Doch bildet sich der Methyl ester recht glatt, wenn man die Säure in absolut ätherischer Aufschlammung mit Diazomethan behandelt. Der Methyl ester bildet farblose Nadelchen vom Schmp.  $165^\circ$ . Er ist im Gegensatz zur freien Säure durchaus beständig und geht mit Ammoniak in das oben beschriebene Amid X über.

Die Synthese des gesuchten Isochinolinderivates aus der o-Benzoyl-benzoesäure wurde also nicht erreicht. Mehr Erfolg hatten wir bei den Abwandlungen der Benzil-o-carbonsäure.

### B. Versuchsreihe II

Die Benzil-o-carbonsäure erhielten wir ausgehend von Phthalsäureanhydrid über das Benzalphthalid und die Desoxybenzoin-o-carbonsäure. Sie soll nach Graebe und Juillard<sup>1)</sup> bei der Benzilsäureumlagerung in die Diphenyl-glycol-säure-o-carbonsäure XII übergehen. Es wurde in der Tat eine Säure von der richtigen empirischen Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}O_5$  erhalten; sie erwies sich aber als das Monohydrat der Lactoncarbonsäure XIII.



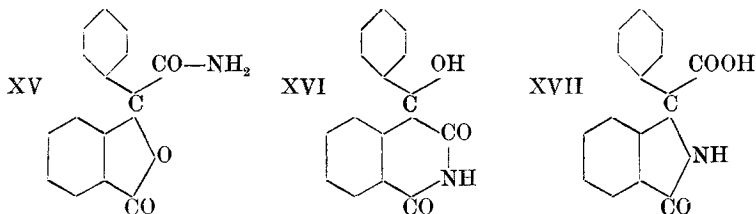
Schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert sie neben  $P_2O_5$  quantitativ 1 Mol. Wasser; vor allem aber geht sie beim Methylieren mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in guter Ausbeute in einen Monomethylester  $C_{16}H_{12}O_4$  vom Schmp.  $96^\circ$  über, dem nur die Formel XIV zukommen kann.

<sup>1)</sup> C. Graebe u. P. Juillard, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2003 (1888).

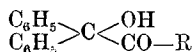
Mit der neuen Formulierung der Graebeschen Säure steht auch in bester Übereinstimmung, daß sie sich in wäßrig-alkoholischer Lösung glatt als einbasische Säure titrieren läßt.

Die Phenylphthalid-carbonsäure ist etwas beständiger als die entsprechende Phthalimidinverbindung (O des Ringes durch NH ersetzt). Während die letztere schon beim Lösen in Alkohol unter Übergang in Phenylphthalimidin Kohlendioxyd abspaltet, kann man die Lactoncarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisieren. Beim Erhitzen verliert auch sie Kohlendioxyd, wobei Phenylphthalid entsteht.

Läßt man auf den Methylester der Phenylphthalid-carbonsäure Ammoniak einwirken, so entstehen zwei isomere, farblose Verbindungen der Formel  $C_{15}H_{11}O_3N$ , von denen die eine (a) bei  $224^{\circ}$ , die andere (b) bei  $193^{\circ}$  schmilzt. Nach Darstellung und Analyse kommen für die beiden Reaktionsprodukte die folgenden 3 Formeln in Betracht:



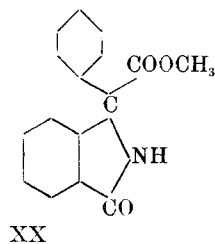
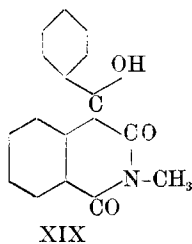
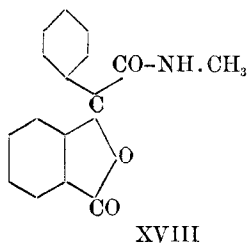
Die Formel XVII stellt die uns bereits bekannte Phenylphthalimidin-carbonsäure dar (vgl. Abschnitt A), fällt also für die Ammoniakwirkungsprodukte fort. Von diesen muß die Verbindung a vom Schmp.  $224^{\circ}$  die Formel XV besitzen, da sie mit salpetriger Säure Phenylphthalidcarbonsäure gibt; sie ist also das normale Monamid der Lactoncarbonsäure. Für die Verbindung b kommt dann nur noch die Isochinolinformel XVI in Betracht. Diese Formulierung der Verbindung b entspricht durchaus ihrem chemischen Verhalten. Ihre leichte Löslichkeit in wäßrigem Alkali wird durch die Gruppierung  $-CO-NH-CO-$  bedingt, ihr ausgesprochener halochromer Charakter, sie löst sich in konz. Schwefelsäure primär mit violetter Farbe, durch die Gruppierung:



Das isomere Säureamid XV zeigt diese charakteristischen Eigenschaften nicht. Es löst sich in konz. Schwefelsäure farblos und ist in wäßrigem Alkali unlöslich. Auch das isomere Phthalimidinderivat XVII zeigt keine Halochromie, ist aber als Säure in wäßrigem Alkali löslich.

Die Einwirkung von Methylamin auf die Lactoncarbonsäure verläuft ganz entsprechend der Reaktion mit Ammoniak. Es entstehen wiederum zwei isomere Verbindungen, denen diesmal die Formel  $C_{16}H_{13}O_3N$  zukommt. Die eine der beiden Verbindungen (a) schmilzt bei  $168^\circ$  und löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, die andere (b) bei  $107^\circ$  und gibt mit konz. Schwefelsäure eine schöne violette Halochromie. In Analogie zu der Formulierung der Ammoniakwirkungsprodukte werden wir also der Verbindung a die Formel XVIII, der Verbindung b die Formel XIX geben, so daß die erstere das normale Methylamid der Reihe ist, die letztere aber ein Isochinolinderivat darstellt.

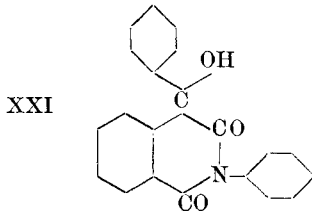
Die beiden Verbindungen sind übrigens isomer mit dem weiter oben beschriebenen Methylester der Phthalimidincarbon-säure von der Formel XX.



Die Entstehung der Isochinolinderivate XVI und XIX bei der Einwirkung von Ammoniak bzw. Methylamin auf den Methylester der Phenylphthalidcarbonsäure ist leichtverständlich. Wahrscheinlich bildet sich primär das normale Amid bzw. Methylamid der Reihe, welches dann durch den Lactonrest weiter acyliert wird, wobei sich zwangsläufig der Isochinolinring ausbildet.

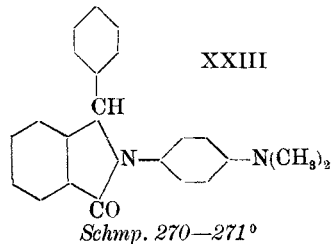
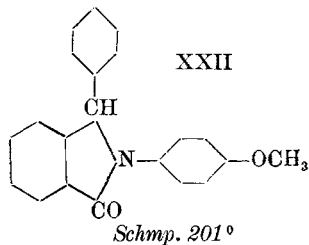
Unsere Hoffnung, bei der Einwirkung von Anilin auf den Methylester der Lactoncarbonsäure zu analogen Produkten wie bei der Reaktion mit Ammoniak und Methylamin zu kommen,

wobei sich vor allem die Isochinolinverbindung XXI bilden sollte, erfüllte sich nicht. Je nach den angewandten Be-



dingungen blieb der Ester unverändert oder ging unter Verseifung und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in Phenylphthalid über. Ersatz von Anilin durch p-Aminodimethylanilin führte auch nicht zum Ziel.

Wir versuchten nun in dem Isochinolinkörper XVI den Iminrest NH direkt durch den Rest NR des Anilins und seiner Derivate auszutauschen, aber ohne Erfolg. Gegen siedendes Anilin ist der Iminkörper durchaus beständig; mit siedendem p-Aminoanisol und mit siedendem p-Aminodimethylanilin tritt Zersetzung ein, wobei die Phthalimidinderivate XXII und XXIII entstehen, die bereits von Pfeiffer und de Waal<sup>1)</sup> beschrieben worden sind.



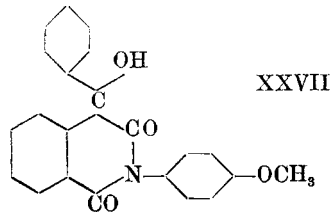
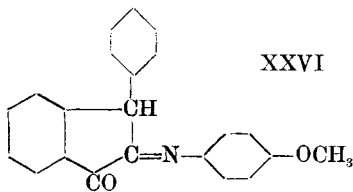
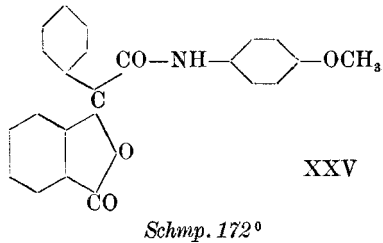
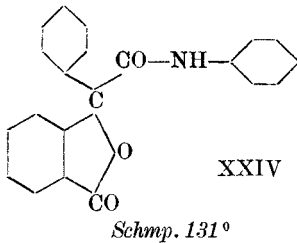
Wird das Amid der Phenylphthalid-carbonsäure (XV) mit Anilin erhitzt, so bildet sich in normaler Reaktion das Anilid (XXIV) der Reihe. Mit p-Anisidin erhält man die entsprechende Verbindung XXV, wenn man die Komponenten in siedender Xylollösung miteinander erhitzt<sup>2)</sup>.

Das Anisidid (XXV) ist isomer mit dem von Pfeiffer und de Waal beschriebenen gelben Autoxydationsprodukt des Anilinkörpers XXVI, dem nach ihnen die Formel XXVII zukommen

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 520, 185 (1935).

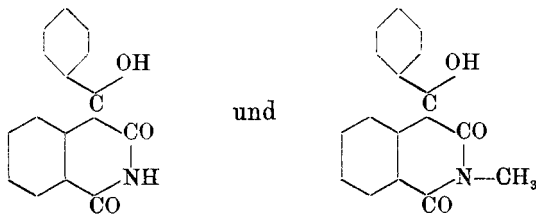
<sup>2)</sup> Die Verbindungen zeigen keine Halochromieerscheinungen.

soll. Eine Isomerisierung des Anisidids zum Isochinolinkörper XXVII gelang bisher nicht.

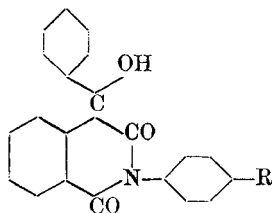


### C. Auswertung der Versuche für die Frage nach der Konstitution der Pfeiffer-de Waalschen Autoxydationsprodukte

Von den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind für unsere Problemstellung die folgenden beiden von be-



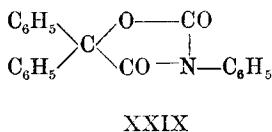
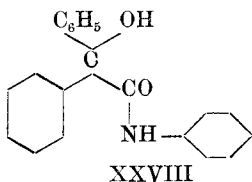
sonderer Bedeutung, da sie in ihrer Konstitution ganz dem Schema





entsprechen, welches Pfeiffer und de Waal für ihre Autoxydationsprodukte aufgestellt haben. Der Vergleich der beiden Isochinolinderivate mit den Autoxydationsprodukten zeigt aber ganz eindeutig, daß letztere nicht die ihnen von Pfeiffer und de Waal zugeschriebene Konstitution haben können. Daß die neuen Isochinolinderivate farblos, die Autoxydationsprodukte aber gelb ( $R = \text{OCH}_3$ ) bzw. orange ( $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) sind, ließe sich immerhin noch durch die auxochrome Wirkung der Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$  erklären. Ausschlaggebend aber ist die Tatsache, daß die ersteren ausgesprochene (violette) Halochromie zeigen, während sich die letzteren in konz. Schwefelsäure nur mit grünstichig gelber Farbe lösen.

Um nun dem Einwand zu begegnen, daß dieser charakteristische Unterschied durch den in den Autoxydationsprodukten an Stickstoff gebundenen Phenylrest bedingt ist, haben wir noch das Verhalten des Benzilsäureanilids XXVIII gegen konz.



Schwefelsäure untersucht. Dieses Anilid ist bereits von M. E. Lambling<sup>1)</sup> beschrieben worden. Wir erhielten es folgendermaßen: Benzilsäuremethylester wurde mit Phenylisocyanat behandelt. Dabei entstand der Oxazolidinkörper XXIX (farblose Nadeln vom Schmp. 143°), der beim Erhitzen mit Natronlauge in das gesuchte Anilid vom Schmp. 176° (nach Lambling 175°) überging. Dieses Anilid nun, das seiner Konstitution nach den Autoxydationsprodukten, falls die Pfeiffer-de Waalsche Formulierung richtig ist, recht nahe steht, löst sich, ebenso wie die in dieser Arbeit beschriebenen Isochinolinderivate in konz. Schwefelsäure primär mit schön violetter Farbe, so daß, wie erwartet wurde, der an Stickstoff gebundene Phenylrest die Halochromie nicht wesentlich beeinflußt, sie jedenfalls nicht aufhebt.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] 27, 873 (1902).

Nach alledem können also die Pfeiffer-de Waalschen Autoxydationsprodukte nicht die Konstitutionsformel II<sup>1)</sup> besitzen. Wir müssen ihnen die von Schönberg und Michaelis abgeänderte Formulierung III geben, nach der Halochromieerscheinungen nicht zu erwarten sind.

## Versuchsteil

### A. Abwandlungen der o-Benzoylbenzoesäure

#### 1. 3-Phenyl-phthalimidin-3-nitril und 3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäureamid

Die Darstellung der Ausgangssäure, der o-Benzoylbenzoesäure, geschah nach Graebe<sup>2)</sup>; ihr Methylester wurde nach H. Meyer<sup>3)</sup> erhalten; farblose Nadeln vom Schmp. 51—52°.

Zur Gewinnung des Nitrils und des Säureamids der Phthalimidinreihe wird eine Lösung von 20 g o-Benzoylbenzoesäuremethylester in 100 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 30 g Ammoncarbonat und 15 g Cyankalium in 100 ccm Wasser in einem Autoklaven unter einem Druck von 20 Atm. CO<sub>2</sub> etwa 6 Stunden auf 100—110° erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man unter Eiskühlung 200 ccm Salzsäure hinzu, filtriert den schmutzig braunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Er besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Nitril und Amid.

Nitril. Zur Isolierung des Nitrils kocht man das Reaktionsgemisch 2-mal mit Methylalkohol aus, läßt die vereinigten Filtrate zur Krystallisation stehen, filtriert die zunächst bräunlich gefärbten Krystalle ab und krystallisiert sie mehrfach aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute etwa 4 g. Farblose, harte Nadeln vom Schmp. 227°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, Pyridin und Dioxan, weniger löslich in Alkohol und Benzol; in Äther und Petroläther fast unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt unverändertes Nitril aus.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 241.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **291**, 9 (1896).

<sup>3)</sup> Mh. Chem. **24**, 840 (1903); Mh. Chem. **25**, 477 (1904).

5,128 mg Subst.: 14,480 mg CO<sub>2</sub>, 1,985 mg H<sub>2</sub>O. — 2,669 mg Subst.:  
0,277 ccm N (24°, 764 mm).

|   |      |         |        |         |
|---|------|---------|--------|---------|
| C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> | Ber. | C 76,92 | H 4,27 | N 11,97 |
|   | Gef. | „ 77,01 | „ 4,33 | „ 11,99 |

Zur Acetylierung erhitzt man eine Lösung von 0,5 g Nitril in 10 ccm Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 145°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst farblos; Ausbeute etwa 80% d. Th.

5,100 mg Subst.: 13,840 mg CO<sub>2</sub>, 2,024 mg H<sub>2</sub>O. — 3,087 mg Subst.:  
0,273 ccm N (24°, 758 mm).

|   |      |         |        |         |
|---|------|---------|--------|---------|
| C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | Ber. | C 73,91 | H 4,35 | N 10,15 |
|   | Gef. | „ 74,01 | „ 4,44 | „ 10,14 |

Amid. Zur Gewinnung des Amids kocht man den in Methylalkohol unlöslichen Teil des Rohproduktes (vgl. unter Nitril) wiederholt mit Eisessig aus, versetzt die gelb gefärbten Filtrate mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt einige Stunden stehen. Das Amid scheidet sich dann allmählich als fein krystallinischer Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisiert wird. Ausbeute etwa 4 g.

Das Amid läßt sich auch durch Verseifen des Nitrils erhalten. Eine Lösung von 1 g Nitril in 80 ccm Methylalkohol wird mit 0,5 ccm verd. wäßriger Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit 40 ccm 7,5%-igem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Erwärmt man nun das Gemisch unter öfterem Rühren etwa 1 Stunde auf 35—40°, so setzt sich allmählich ein fein krystalliner, schwach rosa gefärbter Niederschlag ab, den man nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur absaugt und zur Entfernung von etwas unverändertem Nitril mit wenig Alkohol auskocht. Zur Reinigung Umkrystallisieren aus Eisessig. Ausbeute etwa 95% d. Th.

Fein krystallinisches, farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop spindelförmige Krystalle erkennen läßt. Schmelzpunkt beider Präparate 269—270° unter Bräunung (Mischschmelzpunkt 269—270°). Gut löslich, namentlich in der Wärme,

in Eisessig, Nitrobenzol und Anilin; kaum löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin.

4,983 mg Subst.: 13,020 mg CO<sub>2</sub>, 2,150 mg H<sub>2</sub>O. — 3,268 mg Subst.: 0,320 ccm N (23°, 756 mm).

|   |              |        |         |
|---|--------------|--------|---------|
| C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | Ber. C 71,43 | H 4,76 | N 11,11 |
|   | Gef. „ 71,26 | „ 4,83 | „ 11,23 |

## 2. 3-Phenyl-phthalimidin

Man leitet in die siedend heiße Lösung von 0,5 g Nitril in 50 ccm Alkohol etwa 6 Stunden lang Chlorwasserstoff ein, läßt erkalten und gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser. Nach mehrstündigem Stehen wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g.

Das reine Phenylphthalimidin bildet farblose Prismen, die bei 218—220° schmelzen; die Schmelze wird bei 230° wieder fest, um dann erneut bei 295—298° u. Zers. zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4,896 mg Subst.: 14,425 mg CO<sub>2</sub>, 2,360 mg H<sub>2</sub>O. — 3,179 mg Subst.: 0,180 ccm N (19,5°, 754 mm).

|                                    |              |        |        |
|------------------------------------|--------------|--------|--------|
| C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ON | Ber. C 80,38 | H 5,26 | N 6,69 |
|                                    | Gef. „ 80,35 | „ 5,39 | „ 6,53 |

Das Phenylphthalimidin ist bereits 1911 von Rose<sup>1)</sup> durch Reduktion des Anhydrids des Oxims der Benzoylbenzoesäure erhalten worden. Auch Rose gibt den Schmelzpunkt zu 218—220° an. Um die Identität beider Produkte absolut sicher zustellen, wurde unser Phenylphthalimidin acetyliert. 0,5 g unseres Produktes wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus verd. Eisessig umkrystallisiert: Farblose Kristalle vom Schmp. 154—155°, die in Eisessig, Alkohol und Aceton leicht löslich sind, sich aber in Petroläther und Ligroin kaum lösen. Rose gibt für sein Acetylderivat den Schmp. 153—155° an. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,931 mg Subst.: 13,805 mg CO<sub>2</sub>, 2,340 mg H<sub>2</sub>O. — 2,925 mg Subst.: 0,143 ccm N (24°, 764 mm).

|  |              |        |        |
|--|--------------|--------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N | Ber. C 76,49 | H 5,18 | N 5,58 |
|  | Gef. „ 76,35 | „ 5,31 | „ 5,65 |

<sup>1)</sup> J. Amer. Soc. **33**, 390 (1911).

## 3. 3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäure

Man versetzt eine Lösung von 1 g Amid in 10 ccm konz. Schwefelsäure langsam unter Eiskühlung mit einer kalt-gesättigten, wäßrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit und erwärmt das Reaktionsgemisch vorsichtig auf dem Wasserbad, wobei eine intensive Stickstoffentwicklung einsetzt. Man steigert die Temperatur bis auf 90°, hält sie etwa 2 Minuten lang konstant und läßt erkalten. Dann saugt man den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, löst ihn in möglichst wenig verdünntem, wäßrigem Ammoniak, filtriert und fällt die Säure mit eisgekühlter Salzsäure wieder aus. Die Umfällung wird so oft wiederholt, bis das Produkt rein weiß ist. Man saugt scharf ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur über  $P_2O_5$ .

Die Säure, die sich nicht umkrystallisieren läßt, bildet ein weißes Pulver, welches beim Erwärmen  $CO_2$  abspaltet und dabei in Phenylphthalimidin übergeht. Sie hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Erhitzt man sie langsam, so zeigt sie den Schmp. 218—220° des Phenylphthalimidins. Bringt man sie in einer Kapillare in ein auf 180—190° erhitztes Bad, so schmilzt sie unter stürmischer Gasentwicklung, wird dann wieder fest, um nunmehr bei 218—220° zu schmelzen. Die Säure ist gut löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, geht aber in diesen Lösungsmitteln, selbst in der Kälte, sofort in Phenylphthalimidin über. Sie ist fast unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol. Verdünntes wäßriges Alkali, verdünnte wäßrige Sodalösung und wäßriges Ammoniak lösen die Säure glatt auf; aus diesen Lösungen läßt sie sich mit Salzsäure wieder unverändert ausfällen. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

2,096 mg Subst.: 5,440 mg  $CO_2$ , 0,843 mg  $H_2O$ . — 3,091 mg Subst.: 0,149 ccm N (24°, 753 mm).

|                    |      |         |        |        |
|--------------------|------|---------|--------|--------|
| $C_{15}H_{11}O_3N$ | Ber. | C 71,15 | H 4,35 | N 5,53 |
|                    | Gef. | „ 70,79 | „ 4,50 | „ 5,49 |

Bei dem Versuch, die Säure in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat zu methylieren, wurde stets Phenylphthalimidin erhalten, gleichgültig ob bei Wasserbadtemperatur, bei gewöhnlicher Temperatur oder aber unter Kühlung mit Eis gearbeitet wurde. Die Methylierung ließ

sich aber glatt mit Diazomethan durchführen; man verfährt zweckmäßig folgendermaßen:

Man übergießt 0,5 g fein gepulverte Säure mit 20 ccm abs. Äther und versetzt die Aufschlämmung unter stetem Rühren mit 20 ccm einer etwa 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-igen ätherischen Diazomethanlösung<sup>1)</sup>. Die Säure geht unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung; dann beginnt die Ausscheidung des Esters. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute an Methylester fast quantitativ. Farblose Nadelchen vom Schmp. 165<sup>o</sup>, die leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig sind, sich aber schwer in Ligroin lösen. In wäßrigem Alkali sind sie unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos.

4,937 mg Subst.: 12,995 mg CO<sub>2</sub>, 2,200 mg H<sub>2</sub>O. — 3,980 mg Subst.: 0,179 ccm N (21<sup>o</sup>, 753 mm).

|  |              |        |        |
|--|--------------|--------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. C 71,91 | H 4,87 | N 5,24 |
|  | Gef. „ 71,79 | „ 4,99 | „ 5,17 |

Im Gegensatz zur Säure ist der Methylester eine durchaus stabile Substanz, die man bei 100<sup>o</sup> i. V. trocknen kann. Bei der Einwirkung von gasförmigen Ammoniak auf die methylalkoholische Lösung des Esters entsteht in sehr guter Ausbeute das Phenylphthalimidin-carbonsäureamid vom Schmp. 269—270<sup>o</sup>.

## B. Abwandlungen der Benzil-o-carbonsäure

### 1. 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure

Man kondensiert zunächst Phthalsäureanhydrid mit Phenyl-essigsäure zum 3-Benzal-phthalid<sup>2)</sup>, führt dieses Lacton durch Aufspaltung des Ringes in 2-Phenacetylbenzoesäure (Desoxybenzoin-o-carbonsäure) über<sup>2)</sup>, oxydiert dann zur Benzil-o-carbonsäure<sup>3)</sup> und unterwirft diese Säure der Benzilsäureumlagerung.

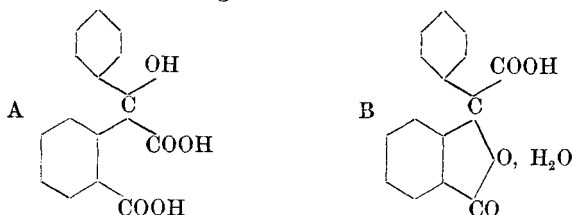
Diese Umlagerung geschieht nach C. Graebe und P. Juillard mit 25<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-iger Kalilauge bei Wasserbad-

<sup>1)</sup> Darstellung nach H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 505 (1912).

<sup>2)</sup> C. Gabriel u. A. Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1017 (1878).

<sup>3)</sup> C. Graebe u. P. Juillard, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2003 (1888).

temperatur, wobei es gleichgültig ist, ob man von der gelben oder der farblosen Form der Säure ausgeht. Ausbeute etwa 65% d. Th. Nach Graebe und Juillard liegt in dem Umwandlungsprodukt die Oxycarbonsäure A vor, in Wirklichkeit aber hat die Verbindung die Konstitution B eines Hydrats



der Phenylphthalidcarbonsäure (vgl. den theoretischen Teil) Sie wird aus kaltem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. und bildet so farblose Krystalle, die leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Wasser sind und keinen bestimmten Schmelzpunkt haben. Bringt man die Verbindung in ein auf 80—90° erwärmtes Bad, so schmilzt sie, doch tritt sofort H<sub>2</sub>O-Abspaltung ein. Erwärmt man sie längere Zeit auf 100°, so geht sie in Phenylphthalid über, dessen Schmelzpunkt bei 115° liegt.

0,0852 g der wasserhaltigen Säure, gelöst in 50%-igem Alkohol, verbrauchten bei der Titration (Indicator: Thymolphthalein) 3,15 ccm n/10-NaOH. Berechnet für eine einbasische Säure: 3,13 ccm.

Zur Darstellung der wasserfreien Lactoncarbonsäure muß man das Hydrat wegen der leichten CO<sub>2</sub>-Abspaltung 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur i. V. über Phosphorpentoxyd aufbewahren. 0,306 g des Hydrats nahmen so um 0,020 = 6,54% ab; für das Monohydrat berechnet sich die Abgabe zu 6,62%. Das wasserfreie Lacton sieht verwittert aus; es schmilzt bei 128—130° und ist leicht löslich in wäßrigem Alkali und verdünnter wäßriger Soda.

5,076 mg wasserfreie Subst.: 13,190 mg CO<sub>2</sub>, 1,820 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,87 H 3,94 Gef. C 70,87 H 4,03

### 2. 3-Phenylphthalid-3-carbonsäuremethylester

Veresterung der Säure in alkalischer Lösung. Man versetzt eine Lösung von 1 g der Lactoncarbonsäure

(Hydrat) in 20 ccm 5 $\frac{0}{10}$ -iger Kalilauge mit 1 g Dimethylsulfat, schüttelt die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stde. lang bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmt sie dann ebenso lang auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten läßt man einige Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um. Ausbeute 95 $\frac{0}{10}$  d. Th. Trocknen i. V. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Farblose, gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 96°. Schon in der Kälte gut löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther und wäßrigem Alkali.

5,114 mg Subst.: 13,410 mg CO<sub>2</sub>, 2,090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 71,64 H 4,48 Gef. C 71,52 H 4,57

Der Versuch, den Methyl ester der wahren Oxydicarbonsäure dadurch zu erhalten, daß eine Lösung des Lactonsäurehydrats in 10 $\frac{0}{10}$ -iger Kalilauge zunächst 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann erst mit Dimethylsulfat behandelt wurde, scheiterte. Es entstand wiederum der Methyl ester C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>.

Veresterung mit Diazomethan. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g der wasserhaltigen Lactoncarbonsäure in 25 ccm abs. Äther 50 ccm einer etwa 1 $\frac{0}{10}$ -igen abs. ätherischen Diazomethanlösung. Es tritt sofort Gasentwicklung ein. Sobald die Reaktion beendet ist, läßt man verdunsten und behandelt den farblosen, harzigen Rückstand mit kaltem Methylalkohol, worauf er allmählich krystallin wird. Ausbeute an Ester fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erweist er sich nach Krystallgestalt, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erhaltenem Ester.

### 3. Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf den Lactonsäuremethyl ester

Man versetzt eine Lösung von 5 g Methyl ester in 100 ccm Methylalkohol unter Kühlung langsam mit 100 ccm 25 $\frac{0}{10}$ -igem wäßrigem Ammoniak. Es scheiden sich dann derbe, kleine, in der Aufsicht rhombenförmige Krystalle ab (Verbindung a). Nach mehrstündigem Stehen saugt man den krystallinen Niederschlag ab und wäscht ihn zunächst mit konz. wäßrigem Ammoniak und dann mit Wasser.

Dann versetzt man das Filtrat nebst Waschflüssigkeit mit Eisstückchen und neutralisiert mit verd. Salzsäure, worauf sich



ein krystalliner Niederschlag abscheidet, der nach einigen Stunden abgesaugt wird. Es liegt ein Gemisch von a und einer Verbindung b vor. Das Gemisch läßt sich mit mäßig erwärmtem Alkohol oder mit siedendem Äther trennen, in denen sich b leichter als a löst. Besser aber geschieht die Trennung mit konz. wäßrigem Ammoniak, in welchem b gut löslich, a aber unlöslich ist. Man verreibt das Gemisch zu einem feinen Pulver und extrahiert unter kräftigem Schütteln mit 25 %-igem wäßrigem Ammoniak. Der Rückstand besteht aus der Verbindung a, während b in Lösung geht und aus der eisgekühlten Lösung mit verd., eisgekühlter Salzsäure ausgefällt werden kann.

Die Verbindung a ist das normale Amid der Reihe, während in b ein cyclisches Imid (Isochinolinkörper) vorliegt.

#### Amid

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Amid farblose, gut ausgebildete, rhombenförmige Krystalle, die bei 224° schmelzen und sich leicht in Eisessig, Pyridin und Chloroform, gut in Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther lösen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. 10%-ige wäßrige Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte nicht, erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad (30—40 Minuten) tritt Lösung ein, wobei sich unter Verseifung das Kaliumsalz der Phenylphthalidcarbonsäure bildet. Aus der alkalischen Lösung läßt sich mit Salzsäure die freie Lactoncarbonsäure ausfällen, die als Methylester vom Schmp. 96° identifiziert wurde. Die Ausbeute an Amid beträgt aus 5 g Ester etwa 2,5 g.

5,292 mg Subst.: 13,795 mg CO<sub>2</sub>, 2,070 mg H<sub>2</sub>O. — 4,277 mg Subst.: 0,215 ccm N (25°, 742 mm).

|  |      |         |        |        |
|--|------|---------|--------|--------|
| C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. | C 71,15 | H 4,35 | N 5,53 |
|  | Gef. | „ 71,09 | „ 4,38 | „ 5,64 |

Zur direkten Überführung des Amids in die entsprechende Lactoncarbonsäure löst man 0,5 g Amid in 10 ccm 75%-iger Schwefelsäure, läßt langsam unter Eiskühlung eine gesättigte wäßrige Lösung von 0,5 g Natriumnitrit zufließen und erwärmt vorsichtig (1 Minute lang) auf 70—75°. Man läßt abkühlen, fällt die gebildete Säure mit Eiswasser aus und krystallisiert

sie aus verd., kaltem Alkohol um. Man erhält so farblose Krystalle, die in Alkali löslich sind und einen ungefähren Schmelzpunkt von 78—85° besitzen. Erhitzt man die Verbindung einige Zeit auf 100°, so geht sie in Phenylphthalid vom Schmp. 115° über. Beim Methylieren mit Diazomethan liefert sie glatt den Methylester vom Schmp. 96°.

Die Umwandlung des Amids in den isomeren Isochinolinkörper läßt sich folgendermaßen erreichen. Man leitet in die Lösung von 0,5 g Amid in 100 ccm Alkohol einen kräftigen Ammoniakstrom ein. Nach etwa 1½ Stunden gibt man 5 ccm Wasser hinzu und setzt das Einleiten von Ammoniak noch 3—4 Stunden fort. Man kann die Umwandlung daran leicht erkennen, daß eine auf einem Uhrglas eingedampfte Probe der Substanz mit konz. Schwefelsäure eine beim Fortschreiten der Reaktion immer intensiver werdende Halochromie gibt. Auch sieht man beim langsamen Verdunsten des Reaktionsgemisches unter dem Mikroskop, daß allmählich neben den rhombenförmigen Krystallen des Amids mehr und mehr die feinen Nadeln des Isochinolinkörpers erscheinen. Die Isomerisierung verläuft nicht quantitativ; sie ließ sich nicht über 20% steigern. Erwärmt man während des Einleitens von Ammoniak, so wird das Amid weitgehend in die Carbonsäure übergeführt.

Die beiden isomeren Verbindungen lassen sich leicht auf Grund der schon erwähnten Tatsache trennen, daß sich der Isochinolinkörper leicht in wäßrigem Ammoniak löst, während das Amid in diesem Reagens unlöslich ist. Der durch Umlagerung entstandene Isochinolinkörper wurde durch seinen Schmp. (193°) und seine violette Halochromie mit konz. Schwefelsäure identifiziert; eine Mischprobe des Reaktionsproduktes mit dem Isochinolinkörper gab keine Depression.

#### Isochinolinkörper

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Eisessig bildet der Isochinolinkörper glänzende, schneeweiße Nadelchen, die bei 193° schmelzen; sie lösen sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine schöne, violette Halochromie; doch schlägt die Farbe sehr schnell nach dunkelrot um und geht dann allmählich in gelb über. Aus der

gelb gewordenen Lösung läßt sich mit Eiswasser eine gelbe Verbindung vom Schmp. 230—235° ausfällen, die aber nicht näher untersucht wurde. Eine Methylierung des Isochinolin-körpers mit Diazomethan gelang nicht.

4,666 mg Subst.: 12,160 mg CO<sub>2</sub>, 1,850 mg H<sub>2</sub>O. — 2,857 mg Subst.:  
0,131 ccm N (20°, 761 mm).

|  |      |         |        |        |
|--|------|---------|--------|--------|
| C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. | C 71,15 | H 4,35 | N 5,53 |
|  | Gef. | „ 71,08 | „ 4,44 | „ 5,35 |

Der Isochinolinkörper löst sich schon in der Kälte glatt in wäßrigem Alkali; er läßt sich aus der alkalischen Lösung, falls Erwärmung vermieden wird, mit Salzsäure wieder unverändert ausfällen. Erwärmt man aber die alkalische Lösung etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbad, so tritt Verseifung ein. Auf Zusatz von Salzsäure fällt dann die Phenylphthalid-carbonsäure aus. Sie wurde durch ihren Methyl ester vom Schmp. 96° identifiziert.

#### 4. Einwirkungsprodukte von Methylamin auf den Lactonsäuremethylester

Man versetzt die Lösung von 1 g Phenylphthalid-carbonsäuremethylester in 50 ccm Methylalkohol mit 10 ccm einer 10%igen methylalkoholischen Methylaminlösung, läßt die Mischung 12 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäß stehen und dann bis zur Trockne eindunsten. Es bleibt ein farbloses Harz zurück, das in wenig siedendem Methylalkohol gelöst wird; man filtriert und überläßt das Filtrat der Krystallisation. Innerhalb von 24 Stunden scheiden sich farblose Krystalle aus (Verbindung a); die Mutterlauge enthält eine isomere Substanz (Verbindung b). Die Verbindung a ist das normale Methylamid der Reihe, die Verbindung b das isomere Isochinolinderivat.

Methylamid. Man krystallisiert das Rohprodukt mehrfach aus Benzol um. Das reine Methylamid bildet farblose, ziemlich große Krystalle vom Schmp. 168°. Ausbeute 80% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in wäßrigem Alkali. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4,425 mg Subst.: 11,640 mg CO<sub>2</sub>, 1,960 mg H<sub>2</sub>O. — 6,320 mg Subst.: 0,285 ccm N (20°, 768 mm).

|  |              |        |        |
|--|--------------|--------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. C 71,91 | H 4,87 | N 5,24 |
|  | Gef. „ 71,74 | „ 4,96 | „ 5,31 |

Isochinolinkörper. Man versetzt die oben erwähnte methylalkoholische Mutterlauge tropfenweise mit Wasser, bis eine leichte Trübung entsteht, die durch einen Tropfen Methylalkohol wieder in Lösung gebracht wird. Dann überläßt man die klare Lösung sich selbst. Im Verlauf von 24 Stunden scheiden sich noch einige Krystalle des Methylamids ab. Das Filtrat der Krystalle wird wieder wie oben mit Wasser behandelt und zur Krystallisation stehengelassen. Sollten sich wiederum zunächst Krystalle des Methylamids abscheiden, so wiederholt man die Behandlung des Filtrats mit Wasser. Sobald die Abscheidung des Methylamids ausbleibt, gibt man das 3- bis 4-fache Volumen Eiswasser hinzu. Es bildet sich eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit ein schwach gelb gefärbtes Öl abscheidet. Läßt man dieses Öl mehrere Tage lang an einem kühlen Ort stehen, so wird es zunächst harzig, dann geht es allmählich in drusenförmig verwachsene Nadelchen über, die man mehrmals aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 10%. Farblose Nadelchen vom Schmp. 107°, die sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig usw. lösen. Konz. Schwefelsäure löst die Krystalle zunächst mit schön violetter Farbe; die Farbe schlägt aber fast augenblicklich nach grün um und geht dann nach und nach in gelb über.

4,673 mg Subst.: 12,350 mg CO<sub>2</sub>, 2,065 mg H<sub>2</sub>O. — 3,117 mg Subst.: 0,135 ccm N (18°, 765 mm).

|  |              |        |        |
|--|--------------|--------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. C 71,91 | H 4,87 | N 5,24 |
|  | Gef. „ 72,08 | „ 4,94 | „ 5,10 |

### 5. 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäureanilid

Die Versuche, das Anilid aus dem Methylester der Lacton-carbonsäure mit Anilin, mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln, bei niedriger Temperatur oder bei Wasserbadtemperatur zu erhalten, scheiterten. Beim Erhitzen des Esters mit siedendem Anilin entstand 3-Phenylphthalid. Aus dem Chlorid der Säure konnte das Anilid nur in Spuren erhalten werden. Dagegen gelingt seine Darstellung folgendermaßen:

Man erhitzt eine Lösung von 0,5 g Amid der Reihe in 2 g Anilin 24 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden. Dann läßt man die violett gewordene Flüssigkeit erkalten, säuert mit Salzsäure ein und saugt das fast schwarze Reaktionsprodukt ab. Mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 131°. Ausbeute etwa 70% d. Th. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

4,696 mg Subst.: 13,185 mg CO<sub>2</sub>, 1,980 mg H<sub>2</sub>O. — 4,764 mg Subst.: 0,174 ccm N (20°, 768 mm).

|  |              |        |        |
|--|--------------|--------|--------|
| C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. C 76,60 | H 4,56 | N 4,26 |
|  | Gef. „ 76,57 | „ 4,71 | „ 4,30 |

### 6. 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure-p-anisidid

Eine Lösung von 0,5 g Amid der Reihe und 2 g p-Anisidin in 50 ccm Xylol wird etwa 48 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Hälfte des Lösungsmittels i. V. abdestilliert und der Rest der Lösung der Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es scheidet sich eine schwarzbraun gefärbte, krystallinische Masse aus, die mit siedendem Äther ausgezogen wird. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle mehrfach aus Ligroin nmkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 172°. Ausbeute etwa 35% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform; schwer löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst farblos, verd. wäßriges Alkali löst nicht.

4,729 mg Subst.: 12,770 mg CO<sub>2</sub>, 2,070 mg H<sub>2</sub>O. — 4,261 mg Subst.: 0,145 ccm N (20°, 763 mm).

|  |              |        |        |
|--|--------------|--------|--------|
| C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N | Ber. C 73,54 | H 4,74 | N 3,90 |
|  | Gef. „ 73,65 | „ 4,90 | „ 3,98 |

### 7. 3-Phenyl-2-(p-methoxyphenyl)-phthalimidin

Man erhitzt 0,5 g des Isochinolinkörpers (vgl. S. 258) mit 2 g p-Anisidin 4 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden. Nach dem Erkalten pulvrisiert man den schwarzen Schmelzkuchen und krystallisiert ihn mehrfach unter Zusatz von Tierkohle aus viel Methylalkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 201°.

Eine Mischprobe mit dem bei  $193^{\circ}$  schmelzenden Ausgangsstoff gab eine Depression von  $21^{\circ}$ . Leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und Ligroin.

Die Verbindung ist identisch mit der von Pfeiffer und de Waal<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Verbindung gleicher Zusammensetzung, deren Schmelzpunkt ebenfalls zu  $201^{\circ}$  angegeben wird. Eine Mischprobe gab keine Depression.

4,366 mg Subst.: 0,165 ccm N ( $18^{\circ}$ , 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$  Ber. N 4,44 Gef. N 4,48

### 8. 3-Phenyl-2-(p-dimethylamino-phenyl)-phthalimidin

Man erhitzt 0,5 g Isochinolinkörper (vgl. S. 258)  $\frac{1}{2}$  Stde. lang mit 1,5 g Dimethyl-p-phenylendiamin am Steigrohr zum Sieden, läßt erkalten, pulvrisiert die erstarrte Schmelze und zieht sie mit 10 ccm heißem Alkohol aus. Aus der Alkohollösung erhält man geringe Mengen von 3-Phenylphthalid. Der graugrün gefärbte Rückstand wird mehrmals aus viel Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Feine, blaßgelbe Nadelchen, die bei  $270$ — $271^{\circ}$  unter Bräunung schmelzen und sich leicht in Benzol, Pyridin und Eisessig lösen, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Äther und Petroläther.

Das Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit der von Pfeiffer und de Waal<sup>2)</sup> aus 3-Phenylphthalid und Dimethyl-p-phenylendiamin dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung (Schmp.  $271^{\circ}$ ). Eine Mischprobe beider Substanzen gab keine Depression.

2,987 mg Subst.: 0,221 ccm N ( $18^{\circ}$ , 753 mm).

$C_{22}H_{20}ON_2$  Ber. N 8,54 Gef. N 8,60

## C. Benzilsäureanilid

### 1. 2,4-Dioxo-3,5,5-triphenyl-oxazolidin

Man erwärmt 5 g gut getrockneten Benzilsäuremethylester<sup>3)</sup> mit 1,5 g Phenylisocyanat etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr. Der Ester löst sich bald auf, dann

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **520**, 200 (1935).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **520**, 198 (1935).

<sup>3)</sup> Darstellung vgl. S. F. A c r e e, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2765 (1904).

erstarrt die Lösung zu einem Krystallkuchen, der pulverisiert und aus viel Methylalkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute etwa 70% d. Th. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, die leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer löslich in Alkohol sind. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung nicht auf.

5,534 mg Subst.: 15,525 mg CO<sub>2</sub>, 2,250 mg H<sub>2</sub>O. — 2,822 mg Subst.: 0,111 ccm N (21°, 767 mm).

|  |      |         |        |        |
|--|------|---------|--------|--------|
| C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N | Ber. | C 76,59 | H 4,56 | N 4,26 |
|  | Gef. | „ 76,51 | „ 4,55 | „ 4,61 |

## 2. Benzilsäureanilid

Man erhitzt das so gewonnene, gut pulverisierte Oxazolidinderivat 10 Min. lang mit 20 ccm 20%-iger wäßriger Natronlauge zum Sieden. Nach dem Erkalten gibt man das doppelte Volumen Wasser hinzu, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn aus viel Ligroin oder aus Alkohol um. Ausbeute etwa 65% d. Th. Aus Ligroin: Farblose Nadeln, aus Alkohol: Farblose dicke Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°. Lambling<sup>1)</sup> gibt für das aus dem Phenylurethan des Benzilsäureäthylesters erhaltene Produkt den Schmelzpunkt zu 175° an. Schon in der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton; schwer löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst das Anilid mit tief violetter Farbe (Ablauf braun-violett<sup>2)</sup>); die Farbe verblaßt aber allmählich und geht schließlich in gelb über.

5,441 mg Subst.: 15,750 mg CO<sub>2</sub>, 2,700 mg H<sub>2</sub>O. — 3,249 mg Subst.: 0,131 mg N (15°, 747 mm).

|  |      |         |        |         |
|--|------|---------|--------|---------|
| C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N | Ber. | C 79,21 | H 5,61 | N 4,65  |
|  | Gef. | „ 78,95 | „ 5,55 | „ 4,70. |

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim [III] 27, 873 (1902).

<sup>2)</sup> Benzilsäure selbst besitzt eine carminrote Halochromie.