

Über die α -Methyl-*o*-phtalsäure

von

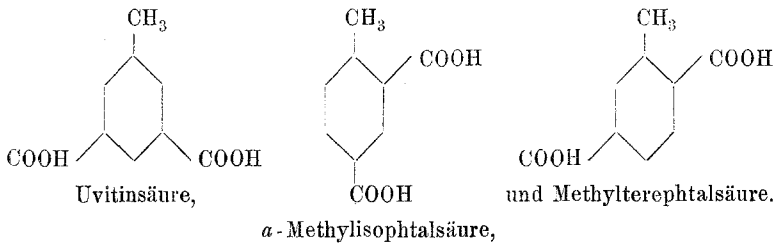
Stefan v. Niementowski,

Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.

Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1891.)

Die Kenntniss der Dicarbonsäuren des Toluols ist zur Zeit noch sehr lückenhaft, besonders mit Bezug auf die Homologen der in der Benzolreihe vielleicht am besten untersuchten *o*-Phtalsäure. Von den methylylirten Iso- und Terephtalsäuren sind drei schon längst, auch ihrer Constitution nach, bekannt, nämlich die

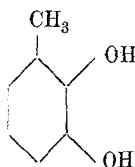


Ausserdem finden sich noch in der Literatur Angaben über zwei weitere Säuren, die Isoxylylidinsäure von Senhofer¹ und die Toluylendicarbonsäure von Ireland;² für letztere sind jedoch nicht einmal ihr Schmelzpunkt und Krystallform angegeben worden. Über die Structur der ersten dieser Säuren hat sich der Entdecker derselben seinerzeit nicht geäußert. Sie ist dargestellt worden durch Schmelzen von γ -toluoldisulfonsaurem Kalium mit

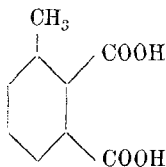
¹ C. Senhofer, *Ann. Chem.*, 164, 134.

² Ireland, *Zeitschrift für Chemie*, 1869, 612.

Natriumformiat. Aus derselben γ -Toluoldisulfonsäure hat Senhofer beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd neben Salicylsäure ein neues Dioxytoluol erhalten, welches er Isoorein benannt hat. Von den sechs theoretisch möglichen Dioxytoluolen ist die Stellung der Hydroxylgruppen im Laufe der Zeit für fünf genau nachgewiesen worden. Für das sechste, das Isoorein von Senhofer, ist die Strukturformel



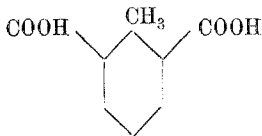
übrig geblieben. Dieselbe Stellung der Substituenten würde demnach auch für γ -Toluoldisulfonsäure gelten, und für die aus derselben dargestellte Isoxylidinsäure würde sich die Formel einer *v*-Methyl-*o*-phtalsäure



ergeben, jedoch vorausgesetzt, dass bei diesen Reactionen keine intramolecularen Verschiebungen stattgefunden haben.

Indessen ist es allgemein bekannt, dass diejenigen Umsetzungen, welche durch schmelzendes Kalihydrat bewirkt werden, sehr wenig zu Ortsbestimmungen geeignet sind. Insofern ist auch die mitgetheilte Ansicht nur als Vermuthung zu deuten, desto mehr, als der hohe Schmelzpunkt der Säure gegen diese Annahme spricht. Senhofer hat auch bei seiner Säure die Existenz eines Anhydrides nicht beobachtet, obwohl die Bedingungen zur Bildung desselben gegeben waren (er hat die Säure sublimirt), was auch gegen die Auffassung der Säure als Homo-*o*-Phtalsäure spricht. Man wird dadurch beinahe gedrängt zur Annahme verschiedener Stellung der Substituenten in der Dicarbonsäure und γ -Toluoldisulfonsäure einerseits und im Isoorein andererseits, und

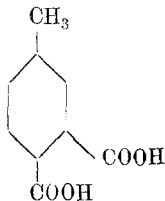
dann erscheint für die Isoxylydinsäure die Formel einer *v*-Methylisophtalsäure



als allein zulässig.

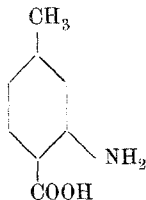
Ein endgiltiger Beweis über die Structure der Isoxylydinsäure kann übrigens erst auf Grund genauer experimenteller Untersuchungen erbracht werden.

Die zweite theoretisch mögliche Homo-*o*-Phtalsäure



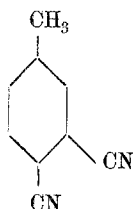
war auch noch nicht bekannt. Diese Lücke auszufüllen, war der Zweck der vorliegenden Arbeit, die mir um so näher lag, als ich durch meine früheren Untersuchungen in Besitz von Körpern gelangte, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säure dienen konnten.

Noch vor vier Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Bronislaus Rozanski versucht, die *m-h*-Anthranilsäure



nach der Sandmeyer'schen Reaction in die *o*-Cyan-*p*-Toluylsäure überzuführen, doch ohne dabei, trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen, einen Erfolg verzeichnen zu können. Wir haben darüber gelegentlich der Beschreibung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure in den Berichten der deutschen chemischen

Gesellschaft¹ referirt. Im Herbste 1888 brachten dieselben Berichte² eine Abhandlung von G. Glock „Über Phenylen-*p*-diacetimidoäther“, in welcher der Verfasser auch die Darstellung des Homophtalonitrils



aus dem *o*-Amido-*p*-Tolunitril beschreibt. Da eine nähere Untersuchung dieses Orthodicyanids mit Rücksicht auf die von demselben derivirende *o*-Dicarbonsäure nicht in der Absicht Herrn Glock's lag, was am besten daraus erhellt, dass in einem Zeitraume von drei Jahren, die seitdem verflossen, keine weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand erschienen sind, wandte ich mich kürzlich dem Studium des Verhaltens dieses Nitrils den verseifenden Agentien gegenüber zu, um auf diesem Wege die Lösung der mir längst vorschwebenden Aufgabe der Darstellung einer *o*-Homophtalsäure zu erreichen.

Wie vorauszusehen war, gelang dies ohne besondere Schwierigkeit, und ich bin schon heute im Stande, über die Darstellung und Eigenschaften der *α*-Methyl-*o*-phtalsäure und einiger ihrer Derivate Näheres zu berichten.

α-Methyl-*o*-phtalsäure.

Das zur Darstellung des Homophtalonitrils verwendete *o*-Amido-*p*-Tolunitril wurde durch Reduction des *o*-Nitro-*p*-Tolunitrils mit Zinn und Salzsäure gewonnen.³

Die Überführung dieses Nitrils in Homophtalonitril beschreibt Glock wie folgt: „Das Amidotolunitril wurde mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das salzsaure Diazosalz verwandelt und

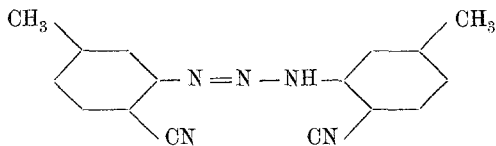
¹ St. v. Niementowski und Br. Rożański, Ber. chem. Gesellsch., XXI, 1997.

² G. Glock, daselbst, XXI, 2659.

³ St. v. Niementowski, Journal für praktische Chemie (II), 40, 6.

allmählig einer heissen Kupfercyanür-Cyankaliumlösung zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkel gefärbter Körper aus, der zur Reinigung der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Nur ein kleiner Theil desselben ging mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil bleibt als harzige Masse ungelöst in dem Kolben zurück. etc.“ Um diese dürftigen Angaben etwas zu beleuchten, theile ich meine Erfahrungen mit. Ich verfuhr folgendermassen:

Je 13·2 g fein pulverisirten *o*-Amido-*p*-Tolunitrils wurden in 400 cm³ Wasser suspendirt, mit 15·2 cm³ Salzsäure (sp. Gew. 1·20) versetzt. In diese Lösung wird langsam eine zweite, 7 g Natriumnitrit in 40 cm³ Wasser, eingetragen. Im ersten Momente entsteht in der Flüssigkeit ein intensiv ziegelroth gefärbter Niederschlag, welcher gegen Ende der Reaction heller wird. Derselbe besteht aus Diazoamidoparatolunitril



was durch eine besondere Untersuchung, deren Resultate demnächst publicirt werden, festgestellt wurde. Seine Bildung zu vermeiden, ist mir nicht gelungen; dieses wäre möglich in einer sehr viel freie Säure enthaltenden Lösung, eine Bedingung, die im vorliegenden Falle nicht verwirklicht werden konnte, aus Rücksicht auf die Kupfercyanür-Cyankaliumlösung, welche durch freie Säure zersetzt würde. Die Menge des gebildeten Diazoamidokörpers belief sich bei günstigstem Verlauf der Diazotirung auf circa 60% des verwendeten *o*-Amido-*p*-Tolunitrils. Dieser Niederschlag muss von der Diazolösung abfiltrirt werden, weil er an der Reaction, wenigstens in gewünschter Richtung, nicht theilnimmt. Bringt man ihn nämlich in heisse Kupfercyanür-Cyankaliumlösung, so ballt er sich zu harzigen Klumpen zusammen und bleibt dann, wie auch Glock bemerkt hat, beim Behandeln mit Wasserdampf im Destillationskolben zurück.

Die filtrirte Diazolösung wird demnach in heisse Kupfercyanür-Cyankaliumlösung eingetragen. Diese letztere wird bereitet

aus 14 g Cyankalium (96%), 12·5 g Kupfervitriol und 75 g Wasser. Der Verlauf der Reaction ist dann ganz glatt und durch Bildung von Nebenproducten nicht gestört. Die Ausbeute an reinem, im Wasserdampfstrom überdestillirtem Homophtalonitril kommt der theoretischen ganz nahe, natürlich unter Berücksichtigung der in Wegfall zu bringenden Menge des in Diazoamidoverbindung verwandelten *o*-Amido-*p*-Tolunitrils.

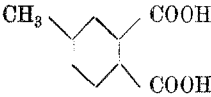
Der Verlauf dieser Reaction erinnert lebhaft an das ganz analoge Verhalten des *m*-Nitranilins beim Diazotiren und beim Überführen in *m*-Nitrobenzonitril.¹

Die Angaben Herr Glock's über das Homophtalonitril kann ich bis auf diejenige des Schmelzpunktes, den ich bei 120°, also 3° höher als jener Autor angibt, gefunden, bestätigen.

Die Verseifung des Homophtalonitrils geschah unter Anwendung concentrirter Salzsäure. Je 3 g des Nitrils wurden mit 16 g Salzsäure (sp. Gew. 1·19) in Röhren eingeschmolzen, im Luftbade drei Stunden lang auf 140° C. erhitzt. Die erkalteten Röhren sind von weissem Krystallbrei, der freien Säure und Salmiak erfüllt. Die Krystalle wurden auf dem Filter gesammelt, in heissem Wasser gelöst und zur Krystallisation gestellt. Nach paar Tagen findet man am Boden des Gefässes eine harte weisse Krystallkruste der *a*-Methyl-*o*-phtalsäure. Sie wird von der viel Salmiak enthaltenden Mutterlauge getrennt, mit geringer Menge eiskalten Wassers ausgewaschen und wiederholt aus Wasser oder aus Xylol umkrystallisirt. Weitere Mengen der Säure gewinnt man aus den salzsauren Mutterlaugen der ersten in Röhren erfolgten Krystallisation der Säure. Dieselben werden im Wasserbade behufs Vertreibung der Salzsäure, schliesslich unter Wasserzusatz auf geringes Volumen eingedampft, zur Krystallisation gestellt und in derselben Weise durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Xylol gereinigt. Die zur Analyse verwendete Probe wurde aus Wasser bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

I. 0·2183 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0·4789 g CO₂
in 0·0937 g Wasser.

¹ St. v. Niementowski, Ber. der chem. Ges., XXII, 2562.

Berechnet für		Gefunden
		I.
C ₉	108 60·00%	59·83%
H ₈	8 4·44	4·77
O ₄	64 35·55	—
	180 99·99	

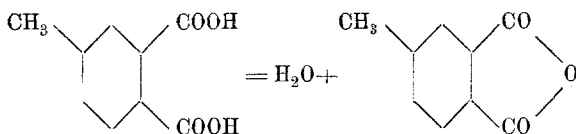
Die reine *α*-Methyl-*o*-phtalsäure schmilzt bei 152° C. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äthylacetat und Aceton. Sehr schwer löslich und nur in der Siedehitze in Chloroform und Benzol. In den homologen Kohlenwasserstoffen des Benzols ist sie leichter löslich, und zwar desto leichter, je höher der Siedepunkt derselben. Demnach, während sie in Benzol und Toluol nur sehr schwer löslich ist, wird sie von siedendem Xylol schon leicht, von siedendem Cumol sogar sehr leicht gelöst.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen der Säure kommt es öfters vor, dass der fast zur Trockniss gebrachte Rückstand zu einem Öl zusammenschmilzt und dann nur allmähig vom siedenden Wasser aufgenommen wird. Diese Erscheinung hat ihre Erklärung in leichtem Übergange der Säure in das Anhydrid, dessen Schmelzpunkt (92° C.) unterhalb des Siedepunktes des Wassers liegt.

Mit Resorcin erhitzt gibt die Säure eine gelbe Schmelze, welche von alkalihaltigem Wasser aufgenommen, eine intensiv gelbgrün fluorescirende Lösung gibt.

α-Methyl-*o*-phtalsäureanhydrid.

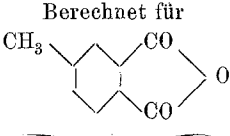
Wird die *α*-Methyl-*o*-phtalsäure der trockenen Destillation unterworfen, so erfolgt unter Wasserabspaltung im Sinne folgender Gleichung:



die Bildung des *α*-Methylphtalsäureanhydrids. In der Retorte bleibt ein geringer kohligler Rückstand zurück, in der Vorlage

sammelt sich neben Wasser ein öliges Destillat, welches bald krystallinisch erstarrt. Nachdem dasselbe vom Wasser durch Auspressen oder Austrocknen am Fliesspapier befreit worden, wird es am besten durch nochmalige Destillation gereinigt. Das auf diese Weise gewonnene schneeweisse Product besass einen constanten Schmelzpunkt von 92° C. und zeigte bei der Verbrennung die richtige Zusammensetzung des Homophtalsäureanhydrids.

I. 0·2092 *g* exsiccatorgetrockener Substanz gaben 0·5035 *g* Kohlensäure und 0·076 *g* Wasser.

Berechnet für			Gefunden
			I.
C ₉	108	66·66%	66·26%
H ₆	6	3·71	4·03
O ₃	48	29·63	—
	162	100·00	

Das *a*-Methylphtalsäureanhydrid schmilzt, wie erwähnt, bei 92° C. Es ist in meist gebrauchten organischen Solventien, wie Alkohol, Benzol, Chloroform, Äthylacetat u. dergl., besonders in der Wärme, sehr leicht löslich.

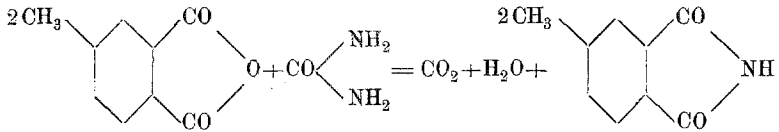
Unter siedendem Wasser schmilzt es zu einem Öl, welches längere Zeit gekocht, vom Wasser gelöst wird, indem es unter Wasseraufnahme in die leicht lösliche *a*-Methyl-*o*-phtalsäure übergeht.

Es krystallisirt in Nadeln oder in undeutlich ausgebildeten kleinen Kryställchen.

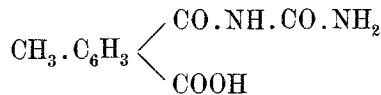
Mit Resorcin geschmolzen gibt es selbstverständlich ebenso wie die freie Säure die charakteristische Fluoresceinreaction.

***a*-Methylphtalimid.**

Das *a*-Methylphtalimid wird sehr leicht gewonnen beim Zusammenschmelzen zweier Moleküle *a*-Methylphtalsäureanhydrids mit einem Moleküle Harnstoff:



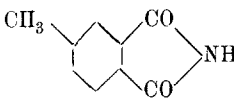
Als Zwischenproduct tritt bei dieser Reaction ohne Zweifel ebenso wie in der Benzolreihe¹ die α -Methylphthalursäure



auf; dieselbe wurde aber nicht isolirt, obwohl sie gewisses Interesse erregen dürfte, weil sie hier in zwei isomeren Modificationen existiren muss.

Die jener Gleichung entsprechenden Mengen feinpulverisirter Materialien wurden in einem Rundkölbehen im Paraffinbade erhitzt. Bei 120° C. war die Masse zu einer homogenen Flüssigkeit zusammengeschmolzen, bei 140° fängt die Gasentwicklung an, die bei langsamem Steigern der Temperatur des Bades bis zu 160° andauert, bei circa 162° erstarrte die Masse krystallinisch. Es wurde dann noch ein paar Minuten auf 170° erhitzt. Das Rohproduct wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt und schliesslich analysirt.

I. 0·1577 g lufttrockener Substanz gaben 12·3 cm³ Stickstoff bei 18° C. und 739 mm Barometerstand.

		Berechnet für	
			Gefunden
			I.
C ₉	108	67·08%	—
H ₇	7	4·35	—
N.....	14	8·70	8·91%
O ₂	32	19·87	—
	161	100·00	

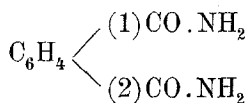
¹ A. Piutti, Ann. Chem., 214, 19.

a-Methylphtalimid krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 196° C. schmelzen.

Es ist löslich in siedendem Wasser. In Weingeist und Aceton schon in der Kälte sehr leicht löslich, im Benzol erst in der Kochhitze; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkalilangen.

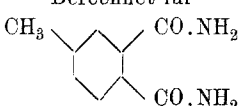
***a*-Methylphtaldiamid.**

Diese Verbindung wurde bei der Einwirkung starken Ammoniaks auf *a*-Methylphtalimid erhalten, ganz ähnlich wie dies von Ossian Aschan in der Benzolreihe beim Phtaldiamid



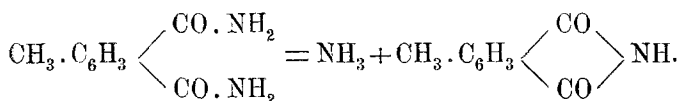
geschehen ist.¹ Das *a*-Methylphtalimid wurde mit starkem Ammoniak, dem etwas Alkohol behufs leichterer Auflösung des Imids hinzugesetzt wurde, versetzt, auf etwa 40° C. erhitzt und ruhig stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse Nadeln des *a*-Methylphtaldiamids aus. Da der Körper leicht zersetzlich zu sein schien, wurde er nicht weiter umkrystallisirt, sondern direct analysirt.

0·1038 *g* Substanz (exsiccator trocken) gaben 14·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 14·5° C. und 738 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für		
			
C ₉	108	60·67%	—
H ₁₀	10	5·62	—
N ₂	28	15·73	15·96%
O ₂	32	17·97	—
	178	99·99	

a-Methylphtaldiamid schmilzt bei 188° C. unter Ammoniakentwicklung; es geht dabei selbst in *a*-Methylphtalimid über:

¹ Ossian Aschan, Ber. der deutschen chem. Ges., XIX, 1399.

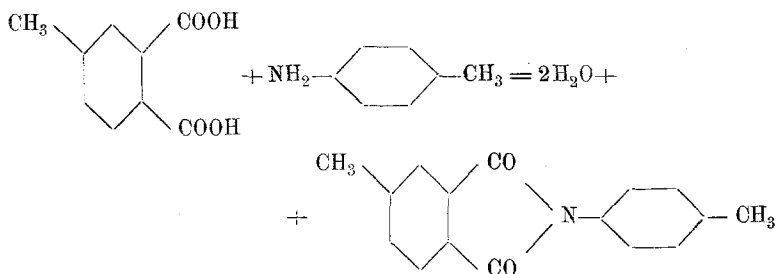


Es ist in Wasser leicht löslich.

Lässt man die Mutterlauge von diesem Körper im Exsiccator verdunsten, so bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, die bei 208° C. schmilzt. Derselbe Körper entsteht auch scheinbar, wenn man das *a*-Methylphthalimid mit starkem Ammoniak und Alkohol einige Minuten kocht und zur Krystallisation hinstellt. Ich habe ihn noch nicht näher untersucht.

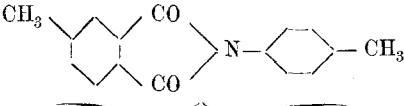
p-Tolyl-*a*-methylphthalimid.

Schmilzt man und destillirt trocken äquimoleculare Mengen der *a*-Methylphthalsäure und *p*-Toluidin,



so resultirt in der Vorlage eine weisse Krystallmasse, die nach paarmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zur Analyse gebracht, die Zusammensetzung eines *p*-Tolyl-*a*-methylphthalimids besass.

0·2122 g Substanz (exsiccator-trocken) gaben 10·6 cm³ feuchten Stickstoffs bei 16° C. und 741 mm Barometerstand.

Berechnet für			Gefunden
			
C ₁₆ ······	192	76·49%	—
H ₁₃ ······	13	5·18	—
N ········	14	5·58	5·70%
O ₂ ······	32	12·75	—
	251	100·00	

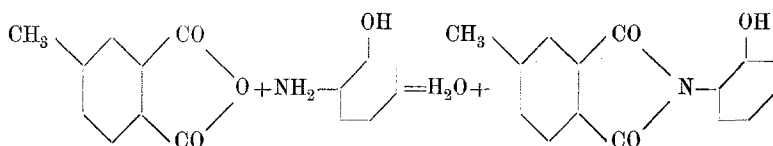
Der neue Körper schmilzt bei 180° C.

Er ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Äthylacetat, bedeutend schwerer in Aceton und in siedendem Alkohol.

Unlöslich in Wasser, in Mineralsäuren und in Alkalilaugen.

***α*-Methoxyphthalanil.**

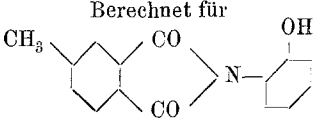
Ähnlich dem *p*-Toluidin wirkt das *o*-Amidophenol auf *α*-Methylphtalsäureanhydrid ein:



Äquimoleculare Mengen beider Körper wurden im Paraffinbade auf 170°, schliesslich einige Minuten auf 220° C. erhitzt. Die erhaltene rostfarbene Schmelze wird fein pulverisirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die weingeistigen Lösungen zeigen eine intensive olivengrüne Fluorescenz, die ausgeschiedenen ersten Krystallisationen eine deutliche Lilafärbung. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man schliesslich weisse, bei 205° C. schmelzende Kryställchen, deren Lösungen nur noch schwache Fluorescenz zeigen. Offenbar ist das bei dieser Reaction entstehende Nebenproduct, ein azotirtes Phtaleïn, leichter in Alkohol löslich als das *α*-Methoxyphthalanil.

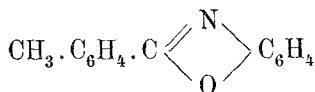
I. 0·2259 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0·5914 g Kohlensäure und 0·1007 g Wasser.

II. 0·1461 g derselben Substanz gaben 7·5 cm³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 740 mm Barometerstand.

		Berechnet für		Gefunden	
				I.	II.
C ₁₅	180	71·15%	71·40%	—	
H ₁₁	11	4·35	4·95	—	
N	14	5·53	—	5·82%	
O ₃	48	18·97	—	—	
	253	100·00			

α-Methoxyphthalanil (Oxyphenyl-*α*-Methylphthalimid) schmilzt bei 205° C. und krystallisirt in concentrisch gruppirten sechsseitigen Lamellen.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Benzol, leichter in Alkohol. Sehr leicht, auch in der Kälte, wird es vom Essigäther aufgenommen. Die Lösungen besitzen noch eine deutliche Fluorescenz, die indessen einer Verunreinigung zuzuschreiben ist;¹ dieselbe ist besonders schön gelbgrün in benzolischen Lösungen, bei alkoholischen zeigt sie einen Stich ins Rosa-roth. Vollkommen reines *α*-Methoxyphthalanil, dessen Lösungen nicht fluoresciren, wird erhalten beim Destilliren geringer Mengen der weiter unten beschriebenen *α*-Methoxyphthalanilsäure. Aus dem erstarrten Destillate wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist das reine *α*-Methoxyphthalanil, Schmelzpunkt 205°, ausgeschieden; die eingedampften Mutterlaugen hinterlassen geringe Mengen einer dickflüssigen Substanz, die mit der Zeit fester wird und die höchstwahrscheinlich als Tolenylamidophenol



aufzufassen ist.

α-Methoxyphthalanil ist in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich.

α-Methoxyphthalanilsäure.

α-Methoxyphthalanil wurde in siedender Sodalösung aufgenommen und von geringen Mengen unlöslicher farbiger Substanzen abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrate wurde mittelst Salzsäure die freie *α*-Methoxyphthalanilsäure ausgeschieden, auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

0·2236 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0·5434 g Kohlensäure und 0·1023 g Wasser.

¹ Der etwas zu hohe C-Gehalt, der bei der Analyse erhalten wurde, ist wohl ebenfalls darauf zurückzuführen.

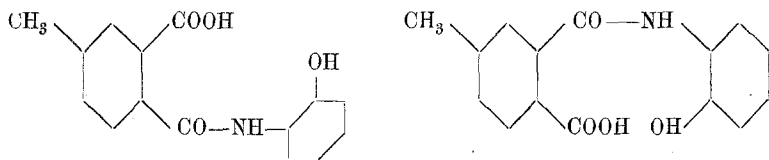
		Berechnet für		Gefunden
		$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{cases}$		
C ₁₅	180	66·42 ⁰ / ₁₀₀		66·28 ⁰ / ₁₀₀
H ₁₃	13	4·80		5·08
N	14	5·16		—
O ₄	64	23·62		—
	271	100·00		

α-Methyloxyphthalanilsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 200° C. unter Gasentwicklung ohne Schwärzung schmelzen. Sie verliert bei dieser Temperatur ein Molekül Wasser und geht in das entsprechende Anhydrid, das Oxyphthalanil, über.

Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

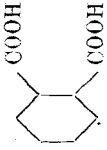
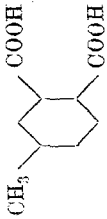
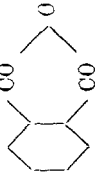
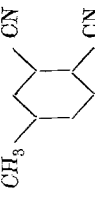
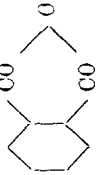
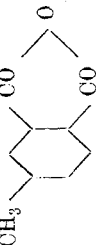
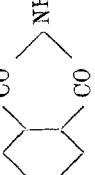
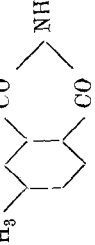
Unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in heissem Weingeist und Essigäther, sehr leicht löslich in Aceton.

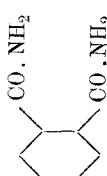
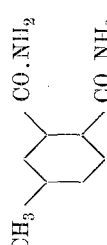
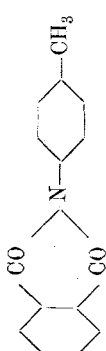
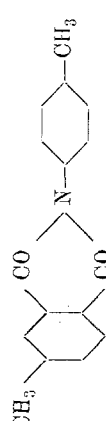
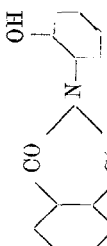
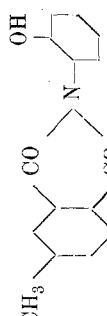
Welche der beiden theoretisch möglichen Formeln

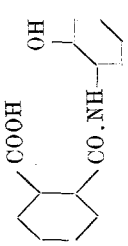
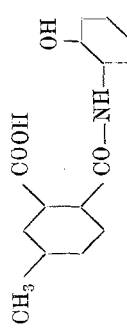
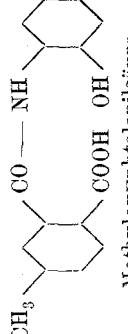


dem neuen Körper thatsächlich zukommt, kann auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials vorläufig nicht entschieden werden.

Zum Schlusse gebe ich eine kleine tabellarische Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen und der entsprechenden der Benzolreihe neben ihren Schmelzpunkten. Daraus ergibt sich als charakteristisches Merkmal, dass die Derivate der *α*-Methyl-*o*-phtalsäure trotz ihres grösseren Kohlenstoffgehaltes niedriger schmelzen als diejenigen der *o*-Phtalsäure.

 <p>Phthalsäure</p>	<p>184° Ganze Krystalle 213°. Verrieben 203°.</p>	 <p><i>α</i>-Methylphthalsäure</p>	<p>152°</p>
 <p>Phthalsäureanhydrid</p>	<p>128°</p>	 <p><i>α</i>-Methylphthalonitril</p>	<p>117° Glock, B., XXI, 2659. 120° v. Niementowski.</p>
 <p>Phthalsäureanhydrid</p>	<p>128°</p>	 <p><i>α</i>-Methylphthalsäureanhydrid</p>	<p>92°</p>
 <p>Phthalimid</p>	<p>226—227° Michael, B., X, 579. 238° Cohn, Ann., 205, 188.</p>	 <p><i>α</i>-Methylphthalimid</p>	<p>196°</p>

 <p>Phthaldiamid</p>	219—220° Bülow, Ann., 236, 188.	 <p>α-Methylphtalamid</p>	188°
 <p><i>p</i>-Tolyphtalamid</p>	201—202° Michael, B., X, 579.	 <p><i>p</i>-Tolyl-α-methylphtalamid</p>	181°
 <p>Oxyphtalamil</p>	220° Ladenburg, B., IX, 1528.	 <p>α-Methyltoxyphtalamil</p>	205°

 <p>Oxyphtalsäure</p>	<p>223° Ladenburg, daselbst.</p>	 <p>oder</p>  <p><i>α</i>-Methyloxyphtalsäure.</p>	<p>200°</p>
--	--------------------------------------	--	-------------