

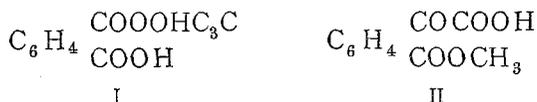
Über die Konstitution der Phtalonmethyl- estersäure

von

Artur Glogau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.)

Bei der Veresterung der Phtalonsäure¹ wurde nur eine Estersäure vom Schmelzpunkte 79 bis 81° gewonnen. Es war die Entscheidung zwischen folgenden zwei Formeln zu treffen:



Da die Estersäure u. a. bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Phtalonsäure erhalten worden war, war im Hinblick auf die Versuche Menschutkins über die Veresterungsgeschwindigkeit die Formel I wahrscheinlicher. Um sie noch weiter zu stützen, wurde versucht, die Estersäure in Phtalonaminsäure überzuführen und letztere mit Kaliumhypobromit nach Hofmann abzubauen.

A. Einwirkung von Ammoniak auf Phtalonestersäure.

Durch konzentriertes alkoholisches Ammoniak wurde die Estersäure in der Kälte vollständig verseift, ohne daß die Bildung einer Aminsäure beobachtet werden konnte.

Etwas bessere Ergebnisse lieferte wässriges Ammoniak, entsprechend den Beobachtungen von Bonz.² Zwar wurde

¹ Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 921 (1903).

² Zeitschrift für physik. Chemie, 2, 900 (1888).

auch hier der größere Teil der Estersäure in Phtalonsäure umgewandelt, aber es gelang doch, stickstoffhaltige Abkömmlinge zu gewinnen.

Als 9·5 g Phtalonestersäure mit 25 cm^3 eines bei -3° gesättigten Ammoniakwassers im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Tage stehen gelassen wurden, schied sich vom zweiten Tage an ein Körper aus, der bei 183 bis 186° schmolz, in Wasser schwer löslich war und sich daraus umkrystallisieren ließ. Aus heißem Wasser krystallisierte er in feinen farblosen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 191 bis 193° . Beim Trocknen im Vakuum verlor er nicht an Gewicht; beim Verreiben mit Kalziumhydroxyd war kein Ammoniakgeruch wahrnehmbar; der Körper war also kein Ammonsalz. Die Analyse stimmte auf die Formel einer Imidophtalonaminsäure $C_9H_8O_3N_2$.

0·1101 g Substanz gaben 0·2266 g CO_2 und 0·0426 g H_2O . 0·2019 g Substanz gaben bei $16^\circ C$. und einem Drucke von 741 mm Hg 25·6 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_3N_2$
C	56·13	56·20
H	4·33	4·20
N	14·60	14·62

Es muß daher das Ammoniak auch auf den Karbonsauerstoff gewirkt haben, ebenso, wie dies Graebe und Trümpy¹ beim Abdampfen von Phtalonsäure mit Ammoniak beobachtet haben.

Das Filtrat von diesem Körper wurde mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei sich ein weißes Quecksilbersalz ausschied. Dieses wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde eingedampft. Der Rückstand erwies sich durch Auftreten eines starken Ammoniakgeruches beim Verreiben mit Kalziumhydroxyd als stark chlorammonhaltig. Durch

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 31, 372 (1898).

wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol wurden noch 0·2 g des bei 191 bis 193° schmelzenden Körpers erhalten (im ganzen 2·5 g).

Aus dem Filtrat vom Quecksilbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilber entfernt und nach dem Ansäuern der Lauge diese ausgeäthert. Der Äther gab 4·5 g Phtalonsäure als Rückstand.

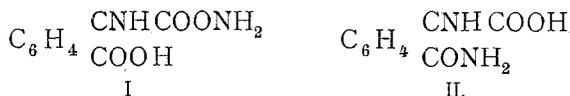
Bei einem anderen Versuch wurde ein mit 10 g Phtalonestersäure und konzentriertem wässrigem Ammoniak beschickter verstoppelter Kolben bei erheblich tieferer Temperatur stehen gelassen. Hier begann die Krystallisation erst nach ungefähr einer Woche. Nach 14 Tagen wurde abfiltriert. Die Krystallisation (0·33 g) zeigte von 190° an Bräunung, über 200° lebhafte Zersetzung und schmolz bei 218 bis 223°. Sie war in ammoniakhaltigem Wasser schwer löslich. Die Analyse ließ auf die Anwesenheit dreier Stickstoffatome im Molekül schließen.

0·2030 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben bei 185° C. und einem Drucke von 756·4 mm Hg 34·7 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$
N	19·92	20·15

Daß der Körper ein Ammonsalz ist, wurde dadurch sehr wahrscheinlich, daß beim Verreiben mit Calciumhydroxyd ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar wurde. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure sank der Schmelzpunkt bis unter 200°. Der Körper war wohl das Ammonsalz der Imidophtalonaminsäure. Letzterer konnte eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



B. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf den Körper $C_9H_8O_3N_2$.

1·5 g der als Imidophtalonaminsäure angesprochenen Substanz vom Schmelzpunkte 191 bis 193° wurden in einer

Lösung von 1 g Ätzkali in 20 cm^3 Wasser gelöst und eine Lösung von 2 g Brom und 2·5 g Ätzkali in 40 cm^3 Wasser allmählich zufließen gelassen, wobei lebhaft Gasentwicklung bemerkbar wurde. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde noch eine Stunde am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert, wobei kein Brom in Freiheit gesetzt wurde. Hierauf wurde ausgeäthert. Der Äther ergab 1·1 g Phtalsäure als Rückstand, die als solche durch einen Verreibungsschmelzpunkt und durch Überführung ins Anhydrid mittels Azetylchlorid identifiziert wurde.

Die Phtalsäure war wahrscheinlich aus dem oben erwähnten Körper der Konstitutionsformel I entstanden, wobei zunächst intermediär ein Phtalamidin $C_6H_4 \begin{matrix} CNHNH_2 \\ COOH \end{matrix}$ entstehen konnte, das aber durch die überschüssige Kalilauge verseift wurde.

Die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} COCOOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ erscheint daher für die Phtalonestersäure als die wahrscheinlichere.

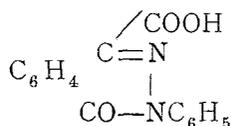
Immerhin aber wäre es nicht ganz ausgeschlossen, daß der Körper vom Schmelzpunkte 191 bis 193° die Konstitutionsformel II repräsentiert und daß durch die Kalilauge die Amidgruppe verseift, durch die oxydierende Wirkung des Hypobromits die Seitenkette $-C(NH)-COOH$ zum Carboxyl oxydiert wurde, wodurch auch Phtalsäure entstehen mußte. Bedenklich wäre nur die Annahme der Verseifung der $CONH_2$ -Gruppe. Die Oxydation der Gruppe $-(NH)COOH$ durch alkalisches Hypobromit kann jedenfalls angenommen werden, da, wie folgender Versuch zeigt, Phtalonsäure bei Behandlung mit alkalischer Hypobromitlösung ziemlich glatt in Phtalsäure übergeht.

4 g Phtalonsäure wurden in 40 cm^3 Wasser gelöst, 3 g Ätzkali zugefügt und dann eine Lösung von 3 g Brom und 6 g Ätzkali in 60 cm^3 Wasser langsam zufließen gelassen. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde noch am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das in Freiheit gesetzte Brom wurde durch einen Luftstrom vertrieben. Aus der Lösung schieden sich beim Stehen 2·8 g Phtalsäure krystallinisch ab.

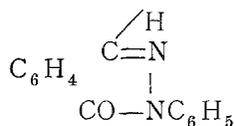
C. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalonestersäure.

Da der im Obigen angeführte Konstitutionsbeweis keine ganz unzweideutigen Resultate lieferte, wurde es versucht, die Konstitution der gefundenen Phtalonestersäure auf anderem Wege klarzustellen.

Nach Arbeiten von Henriques¹ und Schöpff² gibt die Phtalonsäure bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung eine Phenylphtalazonkarbonsäure



deren Methylester von Henriques durch Erhitzen des Phtalazons mit Jodmethyl dargestellt wurde. Seine Konstitution ist eindeutig festgestellt, da das freie Phtalazon beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und in das Phtalazon der Phtalaldehydsäure



übergeht. Es kann daher nur das ursprünglich an die Carbonylgruppe gebundene Carboxyl intakt geblieben und esterifizierbar sein.

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Phtalonestersäure den von Henriques dargestellten Ester (Schmelzpunkt 114°) zu erhalten.

5 g Phtalonestersäure wurden in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge Phenylhydrazin (1 Molekül) zugefügt und 1½ Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde Wasser bis zur dauernden Trübung zugesetzt, worauf sich ein rotgefärbtes Öl abschied, von welchem abgegossen wurde. Aus der Lauge schieden sich beim Verdunsten geringe Mengen eines

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 21, 1610 (1888).

² Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 26, 1124 (1893).

gelb gefärbten Körpers ab, der bei 213 bis 215° unter Zersetzung schmolz und vielleicht durch Verseifung entstandene Phtalazonkarbonsäure war.

Das ausgeschiedene Öl wurde nach mehrtägigem Stehen fest und schmolz bei 108 bis 109°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper konstant bei 114°. Beim Verreiben mit dem von Henriques dargestellten Ester, den ich in sehr guter Ausbeute durch 20 stündige Einwirkung von Jodmethyl in der Kälte auf das Silbersalz des Phtalazons erhielt, änderte sich der Schmelzpunkt nicht, so daß die beiden Körper als identisch anzusehen sind. Von dem Ester erhielt ich 2·8 g.

Die Konstitution der Phtalonestersäure erscheint daher als entsprechend der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} COCOOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ sichergestellt.

Aus der Formel der Estersäure folgt für die Imidophtalonaminsäure die Formel I.

Die hier mitgeteilten Versuche wurden teils im I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien, teils im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag ausgeführt.
