

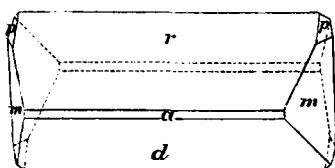
590. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids und Isobenzalphtalids III¹⁾.

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCLXXXVIII.]

(Eingegangen am 25. October.)

I. Krystallform des Benzylidenphtalids.

Benzylidenphtalid
krystallisirt nach Hrn. stud. Münzing



monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.9005 : 1 : 2.3830$$

$$\beta = 76^\circ 2\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100), r = (101), d = (\bar{1}01), m = (110) \text{ und } p = (111).$$

Kleine, glänzende, nach der Symmetrieaxe verlängerte Krystalle, an denen die Pyramide p stets nur untergeordnet ausgebildet war.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10 =$	$56^\circ 52'$	—
$a : r = 100 : 101 =$	$43^\circ 40'$	—
$a : d = 100 : 10\bar{1} =$	$33^\circ 7'$	—
$m : r = 110 : 101 =$	$69^\circ 53'$	$69^\circ 51'$
$m : d = 110 : 10\bar{1} =$	$66^\circ 26'$	$66^\circ 30'$
$p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$105^\circ 6'$	$104^\circ 56'$
$p : r = 111 : 101 =$	$52^\circ 31'$	$52^\circ 28'$
$m : p = 110 : 111 =$	$19^\circ 53'$	$19^\circ 54'$
$m : p = \bar{1}10 : 111 =$	$63^\circ 20'$	$62^\circ 59'$

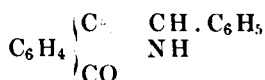
Spaltbar vollkommen nach r (101).

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.

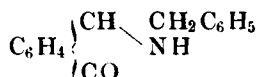
¹⁾ Vergl. die früheren Abhandlungen in diesen Berichten XVIII, 1257 und 2433.

II. Darstellung und Verhalten des Benzylphthalimidins.

Wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, geht Benzalphthalimidin (Phthalimidylbenzyl),



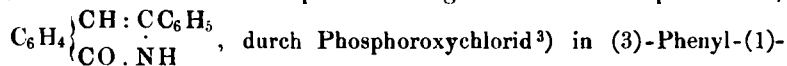
in Benzylphthalimidin,



über, wenn man es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° erhitzt. Diese Reduction lässt sich jedoch bequemer und mit weit besserer Ausbeute folgendermaassen bewerkstelligen. Eine Mischung von 12 g Benzalphthalimidin und 6 g rothem Phosphor wird in 36 ccm schwach siedende Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) portionsweise eingetragen, indem man jedesmal abwartet, bis die in der Säure schwimmende, anfangs klümprige Masse in ein braunrothes Oel übergegangen ist. Wenn die Mischung völlig eingetragen ist, kocht man das Ganze noch $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler, lässt dann erkalten, verdünnt mit Wasser, wäscht das erstarrte, braune Oel mit Wasser ab und löst es in etwa 3—4 Volumen heissem Alkohol auf, wobei überschüssiger rother Phosphor zurückbleibt. Die heiss filtrirte alkoholische, rothbraune Lösung wird durch Zusatz einiger Tropfen Natriumbisulfit entfärbt und alsdann erkalten gelassen, wobei sich ca. 9 g Benzylphthalimidin in Blättchen (Schmelzpunkt 137°) abscheiden, die man absaugt und mit verdünntem Alkohol auswäscht; aus den Mutterlaugen lässt sich noch ca. 1 g derselben Substanz isoliren, so dass also im Ganzen ca. 10 g, d. h. über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an Benzylphthalimidin erhalten werden.

Verhalten des Benzylphthalimidins gegen Phosphoroxychlorid.

Während das Benzalphthalimidin durch Phosphorpentachlorid²⁾ in ein Monochlorsubstitutionsproduct übergeht und Isobenzalphthalimidin,



, durch Phosphoroxychlorid³⁾ in (3)-Phenyl-(1)-chlorisochinolin verwandelt wird, entsteht aus Benzylphthalimidin und Phosphoroxychlorid eine Verbindung, welche weder Sauerstoff noch Chlor enthält. Übergiesst man nämlich 10 g Benzylphthalimidin mit

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1262; daselbst ist Zeile 17 von unten zu lesen 15 g Jodwasserstoffsäure statt 1.5 g Jodwasserstoffsäure.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1260.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2450. 3473.

ca. 12 ccm Phosphoroxychlorid in einer offenen Schale, so bildet sich unter freiwilliger Erwärmung eine blutrothe Lösung; wenn dieselbe wieder erkaltet ist, erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade, solange noch Chlorwasserstoff entweicht, kocht alsdann das zähflüssige, dunkle Product wiederholt mit Wasser aus, wobei letzteres eine schwach rothe Färbung annimmt. Das ungelöste, grünlich schimmernde Harz wird nach dem Erkalten bröcklich; man löst es in siedendem Alkohol und übersättigt die filtrirte, tief purpurrothe Lösung mit Ammoniak, wobei sie ihre Farbe fast völlig verliert und einen braunen, körnigen Niederschlag (8 g) giebt; letzterer wird getrocknet und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in orangerothern bis zinnoberrothen, zarten Nadeln gewonnen. Den Analysen zufolge ist die Zusammensetzung der neuen Verbindung $C_{15}H_{11}N$:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.81	87.98 pCt.
H	5.37	5.47 „
N	6.82	7.01 „

Die Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{11}N$ aus dem Benzylphtalimidin lässt sich durch die Gleichung



ausdrücken, die Wirkung des Phosphoroxychlorides mithin als eine Wasserentziehung auffassen.

Der neue Körper löst sich ausser in Benzol auch in heissem Chloroform und sehr wenig in Alkohol; er besitzt sehr schwach basischen Charakter und zwar bildet er mit Säuren alkohollösliche, tief purpurn gefärbte Salze, welche durch viel Wasser zerlegt werden und auch im trocknen Zustande nicht unzersetzt erhalten werden können: übergiesst man nämlich die Substanz mit Alkohol, so geht sie auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sofort mit prachtvoller Rothfarbe in Lösung; diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine goldigschimmernde, dunkelrothe, amorphe Masse, welche beim Trocknen nicht auf constantes Gewicht zu bringen ist. Werden mit der alkoholischen Lösung Stoffe angefärbt und dann mit Wasser ausgewaschen, so zeigen sie eine mahagonibraune, von der freien Base herrührende Farbe. Nur ein Salz, das Pikrat, wurde in analysenfähigem Zustande erhalten, als man eine kaltgesättigte, benzolische Pikrinsäurelösung mit einer heissen, benzolischen Lösung der Base versetzte: beim Erkalten der fuchsinrothen Flüssigkeit schieden sich cantharidengrüne, im durchfallenden Lichte rothviolette, wohlausgebildete Säulchen aus, deren Analyse ergab:

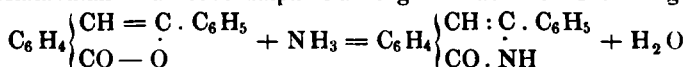
	Berechnet für $C_{36}H_{25}N_5O_7$	I. Gefunden	II.
C	67.61	67.83	— pCt.
H	3.91	4.12	— „
N	10.95	—	11.74 „

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel $(C_{15}H_{11}N)_2$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ und deuten also darauf hin, dass die Moleculargrösse der Base vielleicht durch die Formel $C_{30}H_{22}N_2$ ausgedrückt werden muss. — Weitere Versuche sind im Gange.

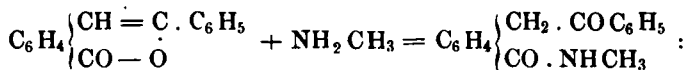
Es möge an dieser Stelle erwähnt werden, dass wie aus dem Benzylphthalimidin so auch aus dem Phthalimidin selber durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid eine gefärbte Verbindung erhalten wird; selbige stellt im getrockneten Zustande ein sammtscheswarzes, bronzeglänzendes Pulver dar, welches in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, mit warmem Vitriolöl eine schmutziggdunkelblaue Lösung giebt, in welcher Wasserzusatz eine Fällung hervorruft.

III. Isobenzalptalid und Methylamin.

Ammoniak und Isobenzalptalid reagiren nach der Gleichung ¹⁾:



Methylamin dagegen wirkt, wie der folgende Versuch lehrt, ohne Abspaltung von Wasser auf Isobenzalptalid ein. 10 g Isobenzalptalid wurden mit 10 g 33 procentigem Methylamin und 20 ccm Alkohol 9 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle ergaben beim Umkrystallisiren aus Benzol schneeweisse, verfilzte, bei 143—144° schmelzende Nadeln; ihre Analyse deutet mit hinreichender Genauigkeit auf das Methyamid der β -Desoxybenzoincarbonsäure:

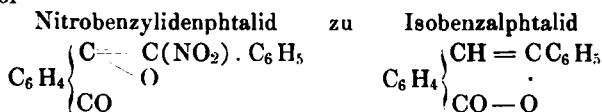


	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	75.89	76.41 pCt.
H	5.93	6.24 „
N	5.53	6.00 „

Erhitzt man das Methyamid bis gegen 200°, so entweicht unter lebhaftem Aufschäumen Methylamin, während Isobenzalptalid zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten werden kann.

IV. Nebenproduct bei der Darstellung des Isobenzalptalids.

Wenn man durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor



reducirt und das erhaltene rohe Isobenzalptalid in warmem Benzol

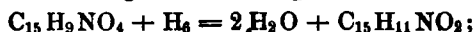
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2449 und 3471.

löst, so bleibt, wie früher¹⁾ angegeben worden ist, ein weisses Pulver zurück.

Die Untersuchung desselben hat folgendes ergeben. Die Substanz ist schwer in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig löslich und krystallisirt aus letzterem in derben, farblosen Krystallen, welche bei 240° zu sintern beginnen und bei 255—257° völlig klar geschmolzen sind. Die Substanz giebt mit fixen Alkalien (nicht mit Ammoniak) eine gelbe Lösung, aus welcher sich bei gehöriger Concentration gelbe Krystalle eines Alkalisalzes ausscheiden und durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Salzsäure die ursprüngliche, ammoniakunlösliche Substanz niedergeschlagen wird. Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Werthen:

Ber. für C ₁₅ H ₁₁ NO ₂		Gefunden	
		I.	II.
C	75.95	75.29	75.25 pCt.
H	4.64	4.82	4.80 „
N	5.91	6.12	— „

Für die Bildung einer Verbindung C₁₅H₁₁NO₂ aus Nitrobenzylidenphthalid lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



daraus könnte man unter der Annahme, dass bei der Reduction lediglich die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt worden ist, für

die neue Verbindung der Formel C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ aufstellen.

Die Fähigkeit des Körpers, mit Alkalien Salze zu bilden, würde dann so zu erklären sein, dass bei der Salzbildung unter Sprengung der Laktonbindung die Elemente NaOH (resp. KOH) aufgenommen werden, also ein Salz von der Formel C₁₅H₁₁NaNO₂,



entsteht. Besitzt das Salz diese Zusammensetzung, so wird durch Einwirkung von Jodmethyl ein Aether von der Formel C₁₅H₁₂(CH₃)NO₂ entstehen müssen. Dass diese Formel jedoch nicht zutrifft, zeigt folgender Versuch. Digerirt man 1 g der Substanz mit ca. 10 ccm Methylalkohol, 1.7 g Kali und ca. 3 g Methyljodid 1 Stunde bei 100°, so wird die anfangs goldgelbe Lösung nahezu farblos und scheidet beim Erkalten farblose, derbe Krystalle aus; dieselben werden nach dem Auswaschen mit Alkohol und mit Wasser aus siedendem Alkohol (worin sie schwerlöslich) umkrystallisirt, beginnen bei 200° zu sintern, schmelzen bei 235—237° und lösen sich nicht mehr in fixem Alkali (A).

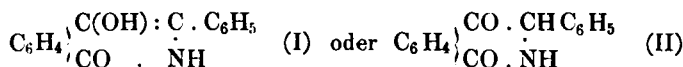
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3471.

Die alkoholischen Mutterlaugen geben beim Eindampfen eine harzige Masse, welche durch Waschen mit Wasser von Jodkalium befreit und darnach in wenig heissem Alkohol gelöst werden: beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Trocknen in kaltem Benzol gelöst werden; die benzolische, filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine anfangs ölige, bald erstarrende Masse, welche aus warmem, etwas verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln anschiesst und bei 119—121° schmilzt (B).

Die Körper A und B sind isomer, wie folgende Analysen erweisen:

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$		Gefunden	
		A	B
C	76.50	76.56	76.60 pCt.
H	5.15	5.39	5.76 »
N	5.58	5.89	5.73 »

Beide Methylverbindungen sind also nach der Formel $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{15}H_{11}(CH_3)NO_2$ zusammengesetzt; folglich besitzt die Alkaliverbindung die Formel $C_{15}H_{10}NaNO_2$ und nicht $C_{15}H_{12}NaNO_3$, wie oben angenommen wurde. Die Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$ ist also kein Lakton, sondern voraussichtlich nach der Formel



zusammengesetzt. Durch Formel I, in welcher eine Hydroxylgruppe figurirt, erscheint die Phenolnatur des Körpers erklärt, doch ist nicht ersichtlich, weshalb zwei ätherartige Verbindungen existiren. Nimmt man dagegen Formel II an und leitet von der Atomgruppierung $-CO \cdot NH-$ die Fähigkeit, Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, her, so ist die Verbindung ein Analogon des Carbostyrils $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH:CH \\ CO \cdot NH \end{array} \right.$, welches nach Friedländer's¹⁾ Untersuchungen gleichfalls die Fähigkeit besitzt, durch Behandlung mit Kali und Jodalkyl zwei isomere Alkyläther, den Lactamäther $[-CO \cdot NR-]$ und den Lactimäther $[-C(OR):N-]$ zu bilden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2009.